

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química-Física I



TESIS DOCTORAL

Estudio de interfases de interés en cosmética

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Sara Llamas Carbajo

Directores

Ramón González Rubio
Francisco Ortega Gómez

Madrid, 2014

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física I

Estudio de Interfases de Interés en Cosmética

**Memoria para optar al Grado de Doctor
presentada por:**

Sara Llamas Carbajo

Dirigida por:

Profesor Ramón González Rubio

Profesor Francisco Ortega Gómez

Madrid, 2014

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	1
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 ESTRUCTURA DEL CABELLO: HETEROGENEIDAD QUÍMICA.	14
1.2 FUNCIÓN DEL AGENTE ACONDICIONADOR	16
1.3 MÉTODO COSMÉTICO PARA ACONDICIONADO DEL CABELLO	18
1.4 COMPOSICIONES QUÍMICAS TÍPICAS DE AGENTES ACONDICIONADORES	20
1.5 POLÍMEROS DE USO HABITUAL EN APLICACIONES COSMÉTICAS	22
1.6 ADSORCIÓN DE POLÍMEROS EN SUPERFICIES	24
1.6.1 Análisis teórico de la adsorción polielectrolitos sobre superficies sólidas	25
1.6.2 Parámetros que afectan o controlan los procesos de adsorción	32
1.6.3 Superficies modelo para el estudio de la adsorción en cosmética	39
1.6.4 Métodos para el Estudio cuantitativo del proceso de adsorción	41
1.7 COMPLEJOS POLÍMERO-TENSIOACTIVO	51
1.7.1 Diagrama de fases: Efecto de la dilución	52
1.7.2 Caracterización físico-química	55
1.7.3 Adsorción en la interfase aire/agua	59
1.7.4 Adsorción sobre superficies sólidas	64
1.8 SUPERFICIES MODELO FRENTE A CABELLO	67
1.9 BIBLIOGRAFIA	68
2. MATERIALES Y MÉTODOS	81
2.1 MATERIALES	83
2.1.1 Polimeros	83
2.1.2 Tensioactivos	85
2.1.3 Preparación de disoluciones	86
2.1.4 Substratos	87
2.2 INSTRUMENTACIÓN	87
2.2.1 Elipsometría	87
2.2.2 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	93
2.2.3 Dispersión de luz dinámica	103
2.2.4 Potencial Z	117
2.2.5 Microscopía de fuerza atómica	121
2.2.6 Tensión superficial	123
2.3 BIBLIOGRAFIA	129
3. MEZCLAS DE PDADMAC CON TENSIOACTIVOS DE INTERÉS COSMÉTICO	133
3.1 PDADMAC-LESS	136
3.1.1 Estudio de mezclas PDADMAC-LESS en disolución	136
3.1.2 Adsorción en la interfase aire/agua	140
3.1.3 Adsorción en la interfase sólido-líquido	143
3.2 PDADMAC-CB	152
3.2.1 Estudio de mezclas PDADMAC-CB en disolución	152
3.2.2 Adsorción a la interfase aire/agua	155

3.2.3.	Adsorción en la interfase sólido/líquido	158
3.3.	<i>PDADMAC-(LESS+CB)</i>	160
3.3.1.	Estudio de mezclas PDADMAC-(LESS+CB) en disolución	160
3.3.2.	Adsorción a la interfase aire/agua	164
3.3.3.	Adsorción en la interfase sólido/líquido	166
3.4.	<i>PDADMAC-CMTS</i>	172
3.4.1.	Estudio de mezclas PDADMAC-CMTS en disolución	172
3.4.2.	Adsorción a la interfase aire/agua	175
3.4.3.	Adsorción sobre superficies sólidas cargadas	179
3.5.	<i>RESUMEN Y CONCLUSIONES</i>	186
3.6.	<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	187

4. MEZCLAS DE DSPEPEG CON TENSIOACTIVOS DE INTERÉS COSMÉTICO **193**

4.1.	<i>DSPEPEG-LESS</i>	196
4.1.1.	Estudio de mezclas DSPEPEG-LESS en disolución	196
4.1.2.	Adsorción en la interfase sólido/líquido	201
4.2.	<i>DSPEPEG-CB</i>	206
4.2.1.	Estudio de mezclas DSPEPEG-CB en disolución	206
4.2.2.	Adsorción en la interfase sólido/líquido	209
4.3.	<i>DSPEPEG-(LESS+CB)</i>	213
4.3.1.	Estudio de mezclas DSPEPEG-(LESS+CB) en disolución	213
4.3.2.	Adsorción en la interfase sólido/líquido	216
4.4.	<i>DSPEPEG-SLMI</i>	222
4.4.1.	Estudio de mezclas DSPEPEG-SLMI en disolución	222
4.4.2.	Adsorción en la interfase sólido/líquido	224
4.4.3.	Adsorción a la interfase aire/agua	228
4.5.	<i>RESUMEN Y CONCLUSIONES</i>	234
4.6.	<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	235

5. MEZCLAS DE UN DERIVADO DE QUITOSANO CON TENSIOACTIVOS DE INTERÉS COSMÉTICO **239**

5.1.	<i>QUITOSANO-LESS</i>	242
5.1.1.	Estudio de mezclas QUITOSANO-LESS en disolución	242
5.1.2.	Adsorción en la interfase sólido/líquido	246
5.2.	<i>QUITOSANO-CB</i>	249
5.2.1.	Estudio de mezclas QUITOSANO-CB en disolución	249
5.2.2.	Adsorción en la interfase sólido/líquido	251
5.3.	<i>QUITOSANO-(LESS+CB)</i>	254
5.3.1.	Estudio de mezclas QUITOSANO-(LESS+CB) en disolución	254
5.3.2.	Adsorción en la interfase sólido/líquido	257
5.4.	<i>QUITOSANO-SLMI</i>	261
5.4.1.	Estudio de mezclas QUITOSANO-SLMI en disolución	261
5.4.2.	Adsorción en la interfase sólido/líquido	263
5.5.	<i>RESUMEN Y CONCLUSIONES</i>	266
5.6.	<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	267

6. CONCLUSIONES **269**

7. SUMMARY **275**

APÉNDICE A	283
A.1 Elipsometría	285
A.2 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	291
A.3 Dispersión de luz dinámica	302
BIBLIOGRAFÍA	308

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

En los últimos años, el desarrollo de nuevos productos de consumo con alto valor añadido en diversos campos de interés tecnológico e industrial se ha convertido en un reto multidisciplinar donde diversos ámbitos científicos, como es el caso de la química, la física, la biología y la ingeniería, convergen para diseñar y fabricar materiales con propiedades y funcionalidades específicas para una determinada aplicación. En este contexto, el entendimiento de los principios químico-físicos que gobiernan el comportamiento y propiedades de los sistemas coloidales e interfaciales presenta un papel esencial en el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas.¹⁻⁴ Este creciente interés en este tipo de sistemas ha venido provocado por la capacidad que presentan los sistemas coloidales de autoorganizarse generando multitud de estructuras en longitudes de escalas que van desde la nanométrica a la microcrométrica que presentan interés en campo tan diversos como la recuperación de aceites, la liberación controlada de principios activos (fármacos, alimentos, etc.) o en cosmética. Constituyendo la mejora en la aplicación de los sistemas coloidales, más específicamente de las mezclas polímero-tensioactivo, en el último campo un objetivo prioritario al que van enfocados los estudios contenidos en la presente *Tesis*.⁵ En la actualidad el desarrollo de muchas industrias sería impensable sin el uso de polímeros, debido a sus propiedades. Por otro lado, la mezcla de estos con tensioactivos de distinta naturaleza conduce a sistemas coloidales con propiedades específicas que suponen una mejora significativa en relación a las propiedades de los sistemas individuales.

Desde el punto de vista del desarrollo de formulaciones cosméticas para el tratamiento capilar es posible destacar la gran complejidad de componentes presentes, junto a los polímeros y tensioactivos pueden encontrarse otros componentes como aceites, siliconas o perfumes. Sin embargo, son las mezclas polímero-tensioactivo la parte más interesante dado que en la mayoría de los casos la interacción de estos componentes contribuye al mecanismo de acción del resto de componentes contenidos en las formulaciones. En general las mezclas formadas por polímeros y tensioactivos se encuentran entre los componentes más importantes de la mayoría de los productos para el cuidado y la higiene personal, siendo posiblemente los componentes mayoritarios de la mayoría de los champús y tratamientos acondicionadores en el campo de la cosmética capilar.⁶ Siendo la riqueza de fases encontrada en sus diagramas de fases de vital importancia en sus aplicaciones en el campo de la cosmética.⁷ En este contexto, los procesos de coacervación presentes en las mezclas polímero-tensioactivo presentan un papel esencial en el desarrollo de formulaciones cosméticas cada vez más eficientes. Por ello es necesario elegir la correcta combinación en las mezclas de polímero-tensioactivo para que durante el proceso de aclarado puedan ocurrir las correspondientes transiciones de fase asociadas a cambios estructurales en los agregados coloidales presentes en la disolución, conduciendo a un buen efecto acondicionador sobre las fibras capilares. En general, la mezcla polímero-tensioactivo es presente en una sola fase en el producto y es en condiciones de dilución durante el proceso de aclarado cuando ocurre la transición de fase que desencadena su efecto. Adicionalmente la deposición de estos coacervados sobre las fibras capilares contribuye a la acción de otros componentes de las formulaciones cosméticas como pueden ser el caso de aceites y siliconas.

Considerando lo anterior, el desarrollo de productos cosméticos cada vez más sofisticados requiere un profundo estudio de los principios químico-físicos que gobiernan tanto la interacción polímero-tensioactivo en disolución y conducen a la formación de especies supramoleculares como los mecanismos que gobiernan la deposición de este tipo de sistemas sobre sustratos de interés cosmético. De este modo las innovaciones nanotecnológicas están guiando el avance en la ciencia cosmética en los

últimos años, reemplazando progresivamente a la aproximación tradicional basada principalmente en el arte y la intuición.⁵

En general, el papel de las mezclas polímero-tensioactivo en la formulación de productos cosméticos es muy diversa, pudiéndose destacar los siguientes por su interés en aplicaciones de cosmética capilar:

- formación de películas sobre la superficie del cabello en aplicaciones como fijador,
- modifican la reología de las formulaciones, aumentan su viscosidad y estabilizan sistemas dispersos (emulsiones y espumas),
- acondicionan el cabello y la piel,
- actúan como agentes humectantes, emolientes y/o dispersantes,
- actúan como agentes transportadores para la liberación controlada de compuestos de interés cosmético.

El importante papel desempeñado por este tipo de sistemas ha conducido a que en los últimos años la industria cosmética haya centrado múltiples recursos en entender las bases químico-físicas de las distintas etapas del proceso de desarrollo de formulaciones cosméticas que implica a este tipo de sistemas. Siendo el entendimiento de los mecanismos de interacción entre polímero y tensioactivo en disolución para la formación de complejos supramoleculares, y la interacción de estos complejos supramoleculares con substratos modelos de interés cosmético el objetivo central que persigue está *Tesis*. Es importante señalar que a pesar del intensivo uso en la industria cosmética de mezclas constituidas por polímeros y tensioactivos, existen numerosas lagunas en los complejos mecanismo de interacción que gobiernan su mecanismo de acción. Por otro lado, una de las líneas de investigación con mayor interés en el desarrollo de productos de cosmética capilar es la progresiva sustitución de los tratamientos en dos etapas (2 en 1) por un simple producto que realice simultáneamente las funciones de champú y acondicionador. Para ello, es necesario profundizar en los mecanismos que gobiernan la interacción de las formulaciones cosméticas con las fibras capilares desde un ámbito eminentemente químico-físico.

En las formulaciones cosméticas se han utilizado componentes tanto naturales como sintéticos, aunque han sido tradicionalmente los polímeros sintéticos de naturaleza catiónica mezclados con tensioactivos de distinta naturaleza, generalmente aniónicos, los que mayor interés han presentado en el diseño de formulaciones de productos de cosmética capilar. El uso de policationes ha venido dictado por su alta eficiencia de adsorción sobre la superficie del cabello y a las propiedades específicas de las capas formadas. Por otro lado, la combinación de estos polímeros con tensioactivos de naturaleza aniónica permite que durante el proceso de acondicionamiento el cabello adquiera una carga eléctrica adecuada y una reducida fricción, mejorando la percepción sensorial. Sin embargo, las restricciones impuestas por las nuevas regulaciones internacionales (REACH) ha provocado el desarrollo de investigaciones para iniciar a reemplazar este tipo de polímeros por otros de de naturaleza biodegradable y biocompatible. Por lo que se ha abierto el abanico de polímeros utilizados a polisacáridos, péptidos y proteínas. Adicionalmente, se ha comenzado a preferir el uso de polímeros neutros, o al menos de naturaleza zwitteriónica. Del mismo modo, debido a la potencial toxicidad de los tensioactivos cargados, estos están siendo sustituidos de manera progresiva de las formulaciones cosméticas.⁵ Los resultados de esta *Tesis* también pretenden contribuir a esta línea de investigación

comparando el comportamiento de sistemas más adecuados desde el punto de vista biocompatibilidad con sistemas tradicionales.

Por otro lado, a pesar de la extensa bibliografía referente al comportamiento químico-físico de sistemas polímero-tensioactivo tanto en disolución como en su interacción con las interfases,⁸⁻¹⁴ poco es sabido de las potenciales aplicaciones de este tipo de sistemas,¹⁵ y menos aún de las posibles implicaciones que puede presentar la riqueza del comportamiento químico-físico de este tipo de sistemas, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético y estructural, en sus potenciales aplicaciones. Este aspecto es otro de los objetivos primordiales de la presente *Tesis*. El estudio aquí contenido pretende contribuir a cerrar el hueco existente entre los estudios relativos al comportamiento de este tipo sistemas y sus aplicaciones, con especial interés en el campo de la fabricación de formulaciones cosméticas.

La Figura 1 esquematiza el enfoque perseguido en esta *Tesis* en lo referente a los sistemas polímero-tensioactivo y su papel en el diseño de formulaciones cosméticas.

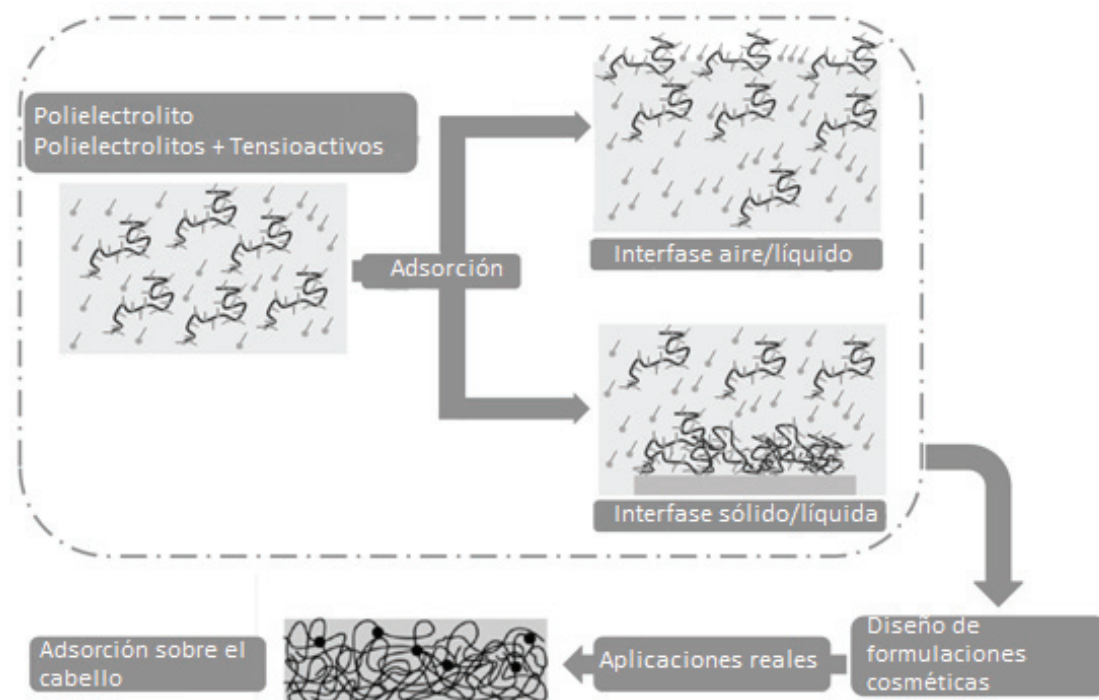


Figura 1. Representación esquemática de la investigación desarrollada en la presente Tesis. Adaptada de la referencia 12

ESTRUCTURA Y OBJETIVOS DE LA TESIS

Los resultados contenidos en esta *Tesis* constituyen el núcleo de diversos proyectos de colaboración, realizados entre los años 2010 y 2014, entre el Grupo de Sistemas Complejos de la Universidad Complutense de Madrid y el laboratorio de investigación de L'Oreal-París. Los resultados no confidenciales obtenidos durante dichos proyectos destinados a elucidar las bases químico-físicas de la interacción de sistemas polímero-tensioactivos sobre superficies modelo que imitan la carga del pelo han dado lugar a la presente Tesis. La cual se encuentra dividida en seis *Capítulos*, más un resumen en inglés de los aspectos más reseñables discutidos en la presente Tesis y un *Apéndice* metodológico donde se profundiza sobre algunos aspectos teóricos relativos a las técnicas instrumentales usadas en el desarrollo de la presente *Tesis*. A continuación se detalla el contenido de los diversos Capítulos y los objetivos desarrollados perseguidos con el desarrollo de la presente *Tesis*.

En el *Capítulo 1* se presentará el estado del arte del problema objeto de estudio de esta *Tesis*, revisando la adsorción sobre superficies/interfases tanto de sistemas formados por polímeros y mezclas de polímeros-tensioactivos. El entendimiento del comportamiento y adsorción de este tipo de sistemas, especialmente de aquellos formados por mezclas de polímeros y tensioactivos de carga opuesta presentan un papel fundamental en el desarrollo de formulaciones cosméticas para el tratamiento capilar. Dado que la adsorción de este tipo de compuestos sobre las fibras capilares dañadas deben modificar sus propiedades especialmente lubricación (reducción de la fricción entre fibras) e hidratación lo que tienen un papel central en muchos aspectos esenciales para el desarrollo de productos cosméticos como es el caso de la mejora del manejo del cabello, facilitar el desenredado de las fibras capilares o el peinado. En este Capítulo se desarrollarán algunos conceptos básicos relativos al interés de este tipo de sistemas en aplicaciones de cosmética capilar. Pasando al desarrollo de algunos conceptos teóricos y prácticos relativos a la adsorción de polímeros de naturaleza hidrofílica, especialmente polielectrolitos, sobre superficies sólidas con carga negativa que simula la naturaleza superficial de las fibras capilares. Además como afectan diversas variables a la adsorción y las propiedades de las capas adsorbidas serán discutidas. En esta *Sección* se presentarán algunos ejemplos de sistemas poliméricos utilizados en el desarrollo de formulaciones cosméticas. Una tercera *Sección* se dedicará al desarrollo de algunos conceptos relativos al comportamiento en disolución de los sistemas polímero-tensioactivo que son aquellos que realmente tienen importancia desde el punto de vista de las aplicaciones cosméticas. Adicionalmente, este tipo de sistemas presentan un gran interés desde el punto de vista químico-físico debido a la riqueza de su diagrama de fases y estructura. Para terminar el análisis de este tipo de sistemas se estudiará su adsorción tanto a la interfase fluida, lo que presenta un gran interés desde el punto de vista de la estabilidad de sistemas dispersos como pueden ser emulsiones y espumas, como sobre superficies sólidas lo que presenta gran interés desde el punto de vista de la aplicación de estos sistemas en formulaciones cosméticas. Para terminar el desarrollo del *Capítulo* con la comparación del comportamiento encontrado para el estudio de sistemas modelo y de sistemas reales de interés cosmético. Parte de la información contenida en este *Capítulo* introductorio ha sido publicada recientemente en un artículo de revisión:

- Sara Llamas, Eduardo Guzmán, Francisco Ortega, Nawel Baghdadli, Colette Cazeneuve, Ramón G. Rubio, Gustavo S. Luengo. Adsorption of polyelectrolytes and polyelectrolytes-surfactant mixtures at surfaces: a physico-chemical approach to a cosmetic challenge. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, doi: 10.1016/j.cis.2014.05.007.

En el *Capítulo 2* se presentan detalles tanto de la metodología seguida en esta *Tesis* como de las técnicas instrumentales utilizadas para el análisis del comportamiento de los sistemas estudiados. Este *Capítulo* se puede dividir en dos grandes bloques, en el primero se presentan los diversos compuestos utilizados, tanto polímeros como tensioactivos estudiados en la presente *Tesis*. Esta primera parte acaba con la presentación del protocolo desarrollado para la preparación de las disoluciones, este aspecto presenta un papel crítico para el estudio de estos sistemas dado que su naturaleza de no equilibrio provoca la necesidad de desarrollar un protocolo reproducible para la preparación de las disoluciones. En la segunda parte del capítulo se discuten los fundamentos físicos en los que se basan las diversas técnicas experimentales usadas para los estudios llevados a cabo en el desarrollo de la presente *Tesis*. A pesar de que todas las técnicas utilizadas son comerciales, en la mayoría de los casos ha sido necesaria una optimización de los protocolos y condiciones de medida, dictada de la naturaleza de los sistemas estudiados.

Los *Capítulos* comprendidos entre el *Capítulo 3* y el *Capítulo 5*, presentan los resultados experimentales más relevantes en el desarrollo de la presente *Tesis*. El objetivo de dichos estudios era establecer nuevos sistemas que mejorarán las propiedades de adsorción en relación a los sistemas utilizados en sistemas convencionales. Para ellos diversas mezclas polímero-tensioactivo han sido estudiadas tanto desde el punto de vista de su agregación en disolución como de su capacidad de adsorción tanto en interfases líquidas como sobre superficies sólidas. A continuación se detallan los estudios realizados en los diversos *Capítulos*.

El *Capítulo 3* comprende un estudio en detalle de algunos sistemas polímero-tensioactivo que se pueden considerar referencia en el diseño de formulaciones cosméticas. Estando estos sistemas constituidos por mezclas de un polielectrolito ampliamente usado en champús y acondicionadores tradicionales, el cloruro de poli(dialil-dimetilamonio), y diversos tensioactivos, dos aniónicos y uno zwitteriónico. El objetivo principal de este estudio ha sido establecer las bases que gobiernan la adsorción de estos sistemas sobre superficies de interés cosmético y de este modo poder establecer los requisitos que deben cumplir los sistemas polímero-tensioactivo para ser útiles en el diseño de formulaciones cosméticas para el cuidado capilar con mejor eficiencia y más limpias desde el punto de vista ambiental. Para este estudio se han combinado los resultados obtenidos de la caracterización en disolución de los complejos con resultados de su adsorción a la interfase aire/agua, obtenidos por medio de medidas de tensión interfacial y elipsometría, para poder diseñar un escenario completo de la fenomenología que ocurre en estos sistemas durante su adsorción sobre superficies sólidas que presentan interés cosmético. Los estudios contenidos en este *Capítulo* constituyen el núcleo central de esta *Tesis*, sirviendo como referencia a los estudios contenidos en el resto de la *Tesis*. Parte de los resultados contenidos en este *Capítulo* forman parte de un artículo en revisión:

- Sara Llamas, Eduardo Guzmán, Francisco Ortega, Nawel Baghdadli, Colette Cazeneuve, Ramón G. Rubio, Gustavo S. Luengo. Influence of anionic surfactants on the adsorption of Polyelectrolytes at the air/liquid and solid/liquid interface: Poly(diallyl-dimethylammonium chloride) + sodium methyl-cocoyl-aurate, a system used on cosmetic keratin substrates. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2014**, submitted.

El *Capítulo 4* se centra en el estudio de la interacción de tensioactivos con un polímero que es un poli(etilenglicol) donde un extremo terminal ha sido modificado mediante un lípido. El objetivo de este *Capítulo* es el estudio de las posibilidades de uso de un polímero biocompatible en formulaciones

cosméticas de cara a adaptarse a la nueva normativa europea de seguridad (REACH). Para ello se ha realizado un estudio de su adsorción sobre superficies cosméticas. Los resultados obtenidos en este *Capítulo* son comparados con aquellos sistemas convencionalmente usados en las formulaciones cosméticas de cara a poder usarlos como alternativa en el diseño de productos más eficientes.

El *Capítulo 5* sigue los esfuerzos del *Capítulo 4* en la búsqueda de sistemas de interés cosmético que se ajusten a la nueva normativa europea REACH, para ello se ha estudiado la interacción de diversos tensioactivos de interés cosmético con un polímero zwitteriónico derivado del Quitosano, siendo este de origen vegetal para evitar problemas de transmisión de virus.

El *Capítulo 6* presenta un resumen de las conclusiones más relevantes obtenido de los estudios contenidos en la presente *Tesis*. Posteriormente se ha incluido un *Capítulo* adicional (*Summary*) que contiene un resumen en lengua inglesa de los resultados y conclusiones más relevantes del presente estudio.

Por último se ha incluido un *Apéndice* donde se ha profundizado en las bases físicas de algunas de las técnicas instrumentales utilizadas en la presente *Tesis*.

BIBLIOGRAFÍA

1. Lehn, J.-M., Supramolecular Chemistry: Receptors, Catalysts, and Carriers. *Science* **1985**, 227, 849.
2. Lehn, J.-M., Perspectives in supramolecular chemistry-from molecular recognition towards molecular information-processing and self-organization. *Angew. Chem. Int.* **1990**, 29, 1304.
3. Vögtle, F., *Supramolecular Chemistry-An Introduction*. Wiley: Chichester, 1991.
4. Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*. VCH: Weinheim, 1995.
5. Goddard, E. D.; Gruber, J. V., *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*. Marcel Dekker, Inc.: Basilea, 1999.
6. Lochhead, R. Y., The Role of Polymers in Cosmetics: Recent Trends. In *Cosmetic Nanotechnology*; Morgan, S.; Havelka, K.O.; Lochhead, R. Y. Ed. American Chemical Society: Washington DC, 2007; pp 3-56.
7. Piculell, L.; Lindman, B., Association and Segregation in Aqueous Polymer/Polymer, Polymer/Surfactant, and Surfactant/Surfactant Mixtures: Similarities and Differences. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, 41, 149.
8. Bain, C. D.; Claesson, P. M.; Langevin, D.; Meszaros, R.; Nylander, T.; Stubenrauch, C.; Titmuss, S.; von Klitzing, R., Complexes of surfactants with oppositely charged polymers at surfaces and in bulk. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, 155, 32.
9. Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B., Formation of polyelectrolyte-surfactant complexes on surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 123-126, 105.
10. Noskov, B. A., Dilational surface rheology of polymer and polymer/surfactant solutions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2010**, 15, 229.
11. Noskov, B. A.; Loglio, G.; Miller, R., Dilational surface visco-elasticity of polyelectrolyte/surfactant solutions: Formation of heterogeneous adsorption layers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, 168, 179.
12. Llamas, S.; Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Cazeneuve, C.; Rubio, R. G.; Luengo, G. S., Adsorption of polyelectrolytes and polyelectrolytes-surfactant mixtures at surfaces: a physico-chemical approach to a cosmetic challenge. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, doi: 10.1016/j.cis.2014.05.007.
13. Goddard, E. D., Polymer-Surfactant Interaction Part I. Uncharged Water-Soluble Polymer and Charged Surfactants. *Colloids Surf.* **1986**, 19, 255.

14. Goddard, E. D., Polymer-Surfactant Interaction Part II. Polymer and Surfactant of Opposite Charge. *Colloids Surf.* **1986**, 19, 301.
15. Szczepanowicz, K.; Bazylińska, U.; Pietkiewicz, J.; Szyk-Warszyńska, L.; Wilk, K. A.; Warszyński, P., Biocompatible long-sustained release oil-core polyelectrolyte nanocarriers: From controlling physical state and stability to biological impact. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, doi: 10.1016/j.cis.2014.10.005.

CAPÍTULO 1:
INTRODUCCIÓN

Las interacciones de macromoléculas (polímeros sintéticos, polielectrolitos, proteínas y partículas coloidales) y tensioactivos con superficies/interfases sólidas¹ o fluidas² permiten modificar significativamente las propiedades químico-físicas de dichas superficies. Esto ha provocado un gran interés en el estudio de este tipo de sistemas, lo que ha permitido importantes avances tanto teóricos como experimentales.³⁻⁷ Como consecuencia, se han desarrollado muchas aplicaciones tecnológicas que implican la modificación de superficies mediante la adsorción de macromoléculas. Ejemplos de dichas aplicaciones son la fabricación de recubrimientos biocompatibles, estabilización de soluciones coloidales y dispersiones de partículas, procesos de floculación, tratamientos superficiales, cosméticas (como acondicionadores del cabello) y un gran número de aplicaciones en el campo de la Nanotecnología.⁸

Entre los campos donde las interacciones entre macromoléculas (o tensioactivos) y las superficies presentan un papel fundamental, cabe destacar la formulación de productos para el cuidado del cabello, donde se incorporan mezclas complejas (polímeros, tensioactivos, aceites) para satisfacer una gran variedad de requisitos.⁹ Los champús y acondicionadores son productos utilizados en medio acuoso, cuya eficacia depende de la adsorción de polímeros o complejos polímero-tensioactivo sobre una superficie relativamente grande ($6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Generalmente se utilizan conjuntamente polielectrolitos catiónicos y tensioactivos, con siliconas para lubricar el cabello. En medio acuoso, los polímeros interactúan con tensioactivos de carga opuesta y zwitteriónicos formando complejos solubles, precipitados (separación de fases sólida y líquida) o coacervatos (separación de fases líquidas) en función de la concentración, el pH, la temperatura y la fuerza iónica. Los sistemas polímero-tensioactivo dan lugar a coacervatos con una fase rica en ambos componentes. Eligiendo la proporción adecuada de los componentes se obtiene un champú monofásico que da lugar a una separación de fases mediante la dilución que tiene lugar durante el uso del producto, depositándose así los agentes acondicionantes (coacervatos) sobre el cabello. El concepto de formar y depositar coacervatos sobre las fibras capilares es el mecanismo principal en el que se basa el efecto acondicionador. Entendiendo por efecto acondicionador, la deposición de materiales sobre las fibras capilares de tal modo que los componentes adsorbidos confieren condiciones óptimas al cabello mejorando sus propiedades de lubricación e hidratación, mejorando aspectos tales como su manejabilidad y peinado. Sin embargo, las interacciones que tienen lugar durante dicho proceso y la influencia que presentan sobre la estructuras generadas en la interfase que conducen al efecto de lubricación están aún poco estudiados.¹⁰

Con respecto al cabello, la interacción entre los polielectrolitos y la superficie son esenciales para originar la adsorción.^{11, 12} Las fibras de cabello humano presentan una estructura compleja donde cada una de las fibras es un cúmulo de fibras más finas, y donde puede ocurrir tanto absorción en el interior de las fibras como adsorción de polímeros y tensioactivos sobre su superficie. Además, dichas fibras de cabello presentan una estructura química heterogénea.¹³

El hecho de que las macromoléculas en las formulaciones cosméticas actúen mediante la adsorción sobre la queratina del cabello o la piel es un fenómeno generalmente aceptado. Por lo tanto, determinar las propiedades de las capas adsorbidas (espesor, composición, masa adsorbida, etcétera), y la cinética de adsorción son cuestiones relevantes en cosmética.^{12, 14} Sin embargo, debido a la complejidad ya mencionada, para comprender el comportamiento de polímeros y tensioactivos en contacto con las fibras capilares es necesario empezar por el análisis de sistemas modelos más simples que los formados por la formulación cosmética completa, esto incluye el uso de sistemas modelos para las superficies sólidas.¹⁵⁻¹⁷

1.1 ESTRUCTURA DEL CABELLO Y HETEROGENEIDAD QUÍMICA.

El pelo es una estructura compleja, compuesta por proteínas, lípidos, agua, pigmentos y otros elementos en baja concentración.¹⁸ La queratina es una proteína que constituye entre el 65 y 95% en masa del peso total del cabello humano, dependiendo del nivel de hidratación de este. Esta proteína está constituida por cadenas de entre 20 y 50 aminoácidos, adoptando cada cadena una conformación helicoidal u ovillada. Entre los numerosos aminoácidos en el cabello humano la cisteína es posiblemente el más importantes, siendo el origen del alto entrecruzamiento encontrado en las fibras capilares debido a la formación de puentes disulfuro, que dotan al cabello de sus extraordinarias propiedades mecánicas. Además de los puentes disulfuro, el cabello es rico en enlaces peptídicos y la abundante cantidad de grupos CO- y NH- da lugar a enlaces de hidrógeno entre cadenas vecinas.

El diámetro de una fibra de cabello es aproximadamente 50-100 μm y el número de fibras que cubre una cabeza humana se encuentra en el intervalo de 120000-150000, lo que supone una importante superficie de cabello (aproximadamente 6 m^2 en el caso de cabellos de 20 cm de longitud). Una superficie tan grande juega un importante papel en la percepción sensorial y acondicionamiento del cabello.

Las fibras de cabello son un buen ejemplo de materiales bio-compuestos, que consisten en tres componentes morfológicamente distinguibles: la capa protectora más externa conocida como cutícula, una segunda capa más gruesa llamada córtex y la parte central, porosa e irregular conocida como médula que no siempre está presente en el cabello humano.

La superficie externa, la cutícula es la parte que obviamente contacta con los productos cosméticos. Presenta unas estructuras con forma de escamas solapadas que protegen el cortex. Dichas escamas se encuentran orientadas desde la raíz hasta el extremo de la fibra. Una fibra de cabello normal tiene entre 6 y 8 células (aproximadamente 0.5 μm de espesor y 50 μm de largo), auto-organizados como tejas. La microscopía electrónica ha demostrado que la cutícula se divide en tres capas, de la más profunda a la más externa: endocutícula, exocutícula y epicutícula, siendo la primera el componente más débil de la cutícula.¹⁹

La epicutícula contiene proteínas altamente entrecruzadas (75%) y ácidos grasos (25%). Entre los ácidos grasos, el más abundante, constituyendo aproximadamente un 50% en masa, es el ácido 18-metileicosanoico (18-MEA).²⁰ Se considera que este ácido juega un papel importante en las propiedades físico-químicas y tribológicas del cabello. De acuerdo con el modelo de estructura aceptado para explicar la estructura molecular de la superficie del cabello, 18-MEA se une covalentemente a la proteína de la superficie más externa del cabello mediante enlaces covalentes de tipo tioéster, formando una estructura de lámina β . Varios estudios han confirmado la validez de éste modelo.^{21, 22} En la Figura 1. 1 se muestra como podría unirse una capa lipídica constituida por 18-MEA a las proteínas de la epicutícula ya sea de forma desordenada (A) u ordenada (B). En cualquiera de los casos esta capa tendría más capacidad para moverse que lo esperado y no cubriría completamente la superficie. En ambos casos, la presencia de 18-MEA se asocia a las singulares propiedades tribológicas

del cabello natural en condiciones normales.²¹

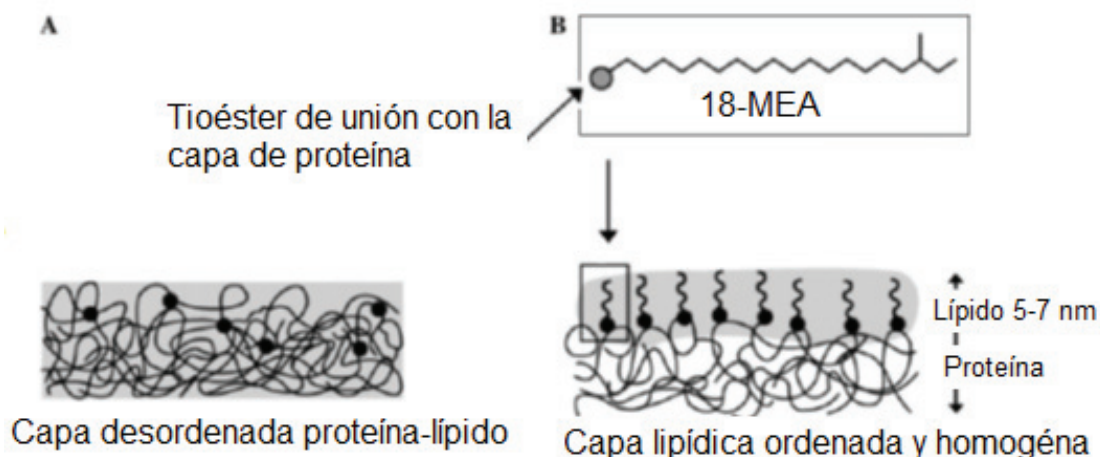


Figura 1. 1: Modelo para la estructura molecular de la superficie del cabello.

La parte proteica de la epicutícula (capa A) presenta un alto contenido en cisteína (30%) por lo que presenta un alto nivel de entrecruzamiento. Además se dan enlaces isopeptídicos, y entrecruzamientos entre lisina y ácido glutámico. Esta capa es la que aporta al cabello sus partículas propiedades de resistencia mecánica y química, presentando un grado de hinchamiento en agua por tanto mínimo. Inmediatamente adyacente a dicha capa se encuentra la exocutícula, cuyo contenido en cisteína también es elevado (15%). En la parte más interna de la cutícula existe una fina capa de material que se conoce simplemente como capa interna que contiene proteínas presentando un alto contenido en cisteína.²³

Entre la exocutícula y la capa interna se encuentra la endocutícula, cuyo contenido en cisteína es reducido (3%). Entre una célula de cutícula y otra se encuentra una fina capa constituida por una estructura lamelar llamada membrana celular compleja que actúa como unión entre las células de la cutícula.

El córtex está constituido por células corticales y el material de unión intercelular. Las células corticales tienen un espesor de 1-6 μm y una longitud de 100 μm y se disponen longitudinalmente a lo largo de la fibra constituyendo la mayor parte de ésta. Cada macrofibrilla está constituida por filamentos intermedios de bajo contenido en cisteína (6%) y una matriz rica en cisteína (21%). Los filamentos intermedios están constituido por queratina, formándose por el apareamiento de dos tipos de proteína de queratina con distinto razón entre su número de aminoácidos ácidos, neutros y básicos. Estas proteínas son casi completamente helicoidales. Estos filamentos intermedios están incrustados en una matriz formada por proteínas de queratina asociadas que se encuentran en distintas estructuras que no sean helicoidales como los filamentos. La membrana celular compleja está constituida por células de membrana y material adhesivo que une la cutícula y las células corticales.

En el córtex además es donde se encuentran los pigmentos que dan color al cabello. Se trata esencialmente de dos derivados de la melanina: eumelanina que genera el color marrón y negro, y feomelanina responsable de los rojos y rubios. Estos pigmentos se encuentran en forma de gránulos

esféricos. El color del cabello no depende sólo de los pigmentos que contiene sino también de su estado de agregación y distribución.²⁴

La médula del cabello cuando está presente, supone un bajo porcentaje de la masa total del cabello y su contribución a las propiedades mecánicas se considera despreciable. Cabe destacar que el cabello no es un tejido vivo, es decir, las células que lo constituyen son células muertas.

En la Figura 1. 2 se muestran imágenes SEM de cabello humano con distinto origen, caucásico, asiático y africano, antes de ser sometido a ningún tipo de tratamiento (cabello virgen). Se puede observar que las fibras de cabello asiático son las de mayor grosor ($\sim 100 \mu\text{m}$), seguido del africano ($80 \mu\text{m}$) y el caucásico ($50 \mu\text{m}$). Las células de la cutícula tienen una longitud ente 5 y $10 \mu\text{m}$ en todos los casos. Las fibras de cabello caucásico y asiático presentan una forma circular semejante en su sección transversal, mientras que el cabello africano presenta una sección elíptica, siendo estas fibras más rizadas y onduladas que las anteriores.

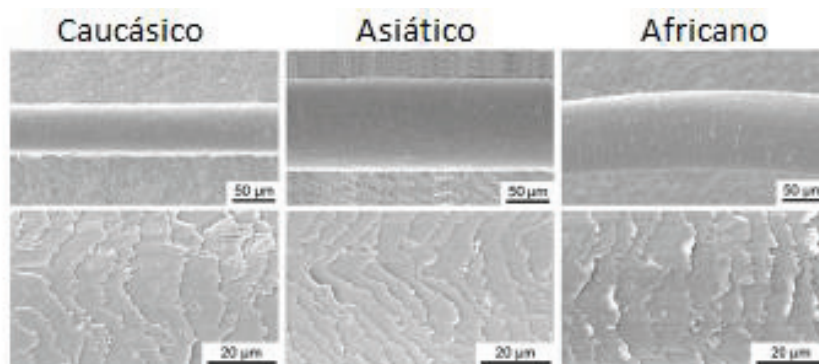


Figura 1. 2: Imágenes SEM de distintos tipos de cabello. Adaptada de la referencia 25.

Químicamente, los cabellos de distintas etnias parecen tener la misma composición y estructura proteica. El cabello africano es el menos hidratado. La forma de los tipos de cabellos según la etnia depende de distintos factores, incluyendo la forma del folículo y su apertura. Esto varía de una persona a otra y también con la raza. La elipticidad de la sección del cabello africano podría estar asociada a efectos de heterogeneidad estructural y asimétrica. Esta elipticidad no es la causa de los carácter rizado de este tipo de cabello, como era comúnmente aceptado, siendo el origen del carácter rizado del cabello la forma del folículo piloso, esto significa que aunque no es habitual, si el folículo es recto el cabello es liso incluso con una sección elíptica.²³

1.2 FUNCIÓN DEL AGENTE ACONDICIONADOR

Diversos factores pueden influir en la integridad de la capa hidrofóbica de la superficie del cabello. Pudiendo ser el origen de su degradación de tipo mecánico o químico, o una combinación de ambos. La degradación mecánica deteriora la capa más externa de la cutícula y generalmente está causada por el peinado, rascado o secado a altas temperaturas. La degradación química suele tener su

origen en el teñido o decolorado del cabello, para los cuales se utiliza peróxido de hidrógeno, o en procesos de ondulado o alisado permanente, basados en la rotura de los enlaces disulfuro de las fibras capilares mediante el uso de agentes reductores tales como mercaptanos o agentes alcalinos, respectivamente.²³ Estos factores producen efectos distintos como pueden ser la erosión o procesos oxidativos. Las alteraciones principales suponen la pérdida parcial de los ácidos grasos unidos covalentemente a la queratina produciendo ácido cisteico. En medio acuoso, el efecto de la ionización genera una carga más negativa en la fibra, con grupos sulfonato y por tanto, más receptiva a la adsorción de especies cargadas positivamente.²⁶

La Figura 1. 3. a). muestra imágenes de AFM de la superficie de un cabello caucásico virgen. El borde de la cutícula muestra el deterioro natural, mostrando una diferencia de altura de 500nm. La superficie de la cutícula está cubierta con la capa lipídica de forma relativamente uniforme a gran escala. La imagen correspondiente a la posición 2, cerca de la punta de la fibra capilar muestra un estado más dañado simplemente por los efectos del peinado o lavado. Parte de las escamas han sido arrancadas de su superficie, quedando expuestas las capas sublamelares. Puesto que la composición de las distintas capas expuestas es diferente, se observan diferencias en las propiedades viscoelásticas y en su rigidez. Además esto afecta a la interacción de las fibras capilares con los agentes acondicionadores. La suave estructura granular observada tanto en la imagen topográfica como en la ángulo de fase se pueden atribuir a los dominios que la capa lipídica puede formar.

La Figura 1. 3.b). muestra imágenes de AFM correspondientes a cabello caucásico dañado químicamente. Se puede observar un deterioro mayor que en el caso del cabello virgen (Figura 1. 3. a). En este caso, un mayor número de escamas han sido arrancadas de la superficie, observándose una mayor superficie de endocutícula granulada. Dado que de las distintas capas de la cutícula, la endocutícula es la menos entrecruzada, cuando el cabello está mojado crecerá preferencialmente y será el plano preferencial para la fractura lamelar ante una agresión de naturaleza mecánica.

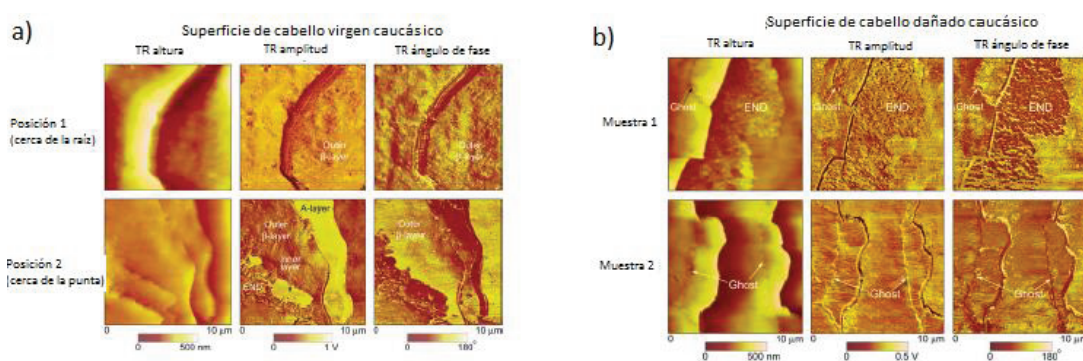


Figura 1. 3:a) Imágenes de la superficie de cabello caucásico virgen. Se presentan dos muestras típicas: cerca de la raíz y cerca de la punta. B) Imágenes de la superficie de cabello caucásico dañado químicamente. Adaptadas de la referencia 27.

Para reducir los posibles daños del cabello, los polímeros y tensioactivos aniónicos son usados tan ampliamente en la industria cosmética, siendo los principales componente de los champús y acondicionadores actuales, junto con las siliconas. Su adsorción proporciona un efecto lubricante y de limpieza, y por otro lado su uso regular mejora la manejabilidad y el peinado del cabello.

1.3 MÉTODO COSMÉTICO PARA ACONDICIONADO DEL CABELLO

La función del champú es limpiar el cabello extrayendo el exceso de suciedad y grasa, aunque puede dejar el cabello mojado, enredado o en un estado de difícil manejo. Además, una vez seco, el cabello queda seco, áspero, sin brillo o encrespado principalmente debido a la pérdida de los lípidos naturales del cabello en el proceso del lavado. Adicionalmente durante el proceso de secado del cabello, puede conducir a un alto nivel de energía estática que dificulta el peinado.

En este sentido, las fibras del cabello están expuestas a daño por abrasión. Se ha desarrollado una gran variedad de productos para ser utilizados tras el champú para mitigar los problemas relacionados con el uso del champú en el cabello, como el aclarado o la aplicación de productos acondicionadores como mousses, geles, lociones o máscaras que se aplican en un paso posterior al de lavado. Un planteamiento distinto consistiría en añadir los beneficios de los acondicionadores a los champús. Para obtener las propiedades deseadas se han estudiado un amplio número de agentes acondicionadores y se han optimizado las fórmulas específicas.

En los champús actuales, los jabones han sido sustituidos por fórmulas complejas de agentes limpiadores y acondicionadores, además de contener aditivos funcionales, conservantes, estéticos o incluso ingredientes médicamente activos. Muchos de los champús actuales contienen agentes acondicionadores que imitan las funciones de un acondicionador independiente.

Los agentes acondicionadores contienen moléculas o agregados cargados positivamente por lo que se verán atraídas por la carga negativa del cabello produciéndose una deposición sobre éste. Esto ocurre especialmente en el cabello dañado, que como se ha comentado, presenta una mayor carga negativa. La atracción de los agentes acondicionadores al cabello genera una reducción de la electricidad estática de la superficie del cabello y por lo tanto reduce el efecto lacio. La capa de acondicionador formada sobre el cabello, aplanan las escamas de la cutícula lo que mejora el brillo y color del cabello. El tacto suave resultante del uso del acondicionador facilita el peinado y desenredado tanto sobre cabello seco como mojado. La Figura 1. 4 muestra el mecanismo de acción de un agente acondicionador sobre el cabello dañado

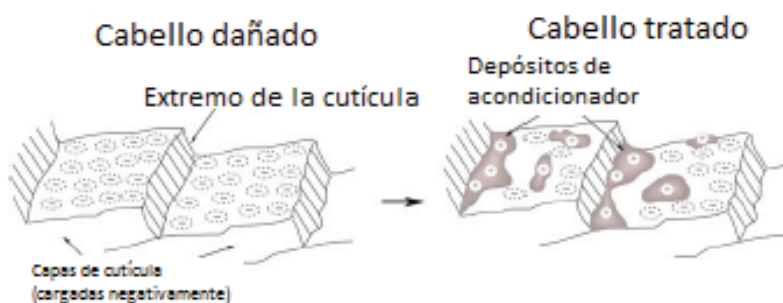


Figura 1. 4: Cabello cargado negativamente y adsorción de acondicionador cargado positivamente sobre la superficie de la cutícula. Adaptada de la referencia 28.

En la Figura 1. 5 se muestran imágenes de AFM de cabello dañado químicamente y posteriormente tratado con un producto acondicionador. Se observa una cutícula con los bordes intactos. El acondicionador se distribuye uniformemente por la superficie de cabello y se encuentra una capa más gruesa en las proximidades de los bordes de la cutícula, como se puede observar en la imagen de ángulo de fase.

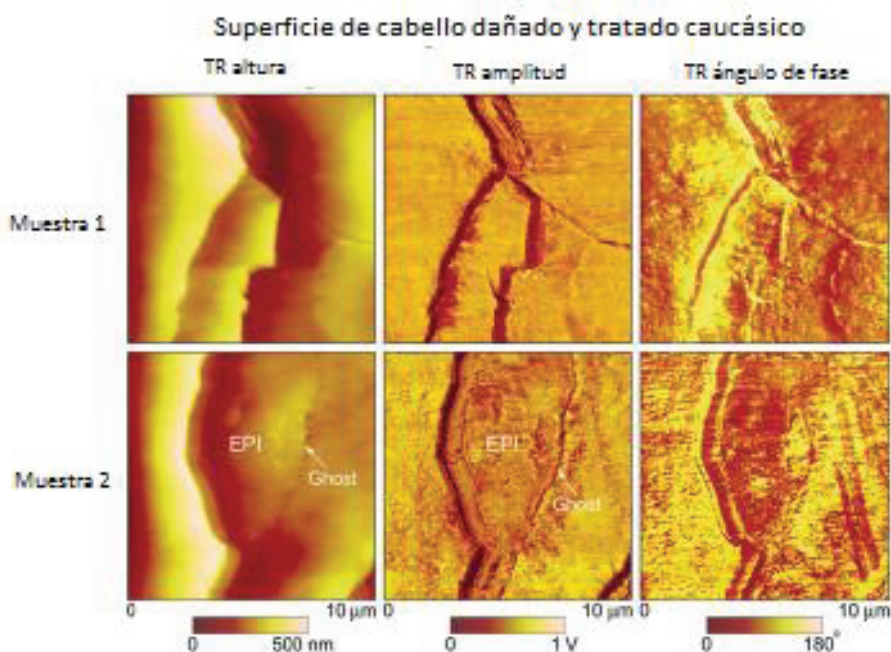


Figura 1. 5: Imágenes de AFM de la superficie de un cabello caucásico dañado químicamente y posteriormente tratado con tres ciclos de tratamiento acondicionador. Adaptada de la referencia 27.

La capa de acondicionador depositada sobre la superficie del cabello cambia drásticamente sus propiedades superficiales. De todos los componentes de los productos acondicionadores, las siliconas son una de las principales fuentes de lubricación. Éstas permanecen en forma de gotas rodeadas de agua y su alto peso molecular hace que difundan hasta la superficie del cabello creando una sensación de suavidad de larga duración sobre el cabello tratado.²⁷ Las siliconas se adsorben físicamente mediante interacciones de Van der Waals, puesto que generalmente no contienen grupos funcionales ni son polares. En algunos casos, se utilizan aminosiliconas que se encuentran cargadas positivamente en medio acuoso. De este modo, pueden unirse electrostática o químicamente sobre la superficie del cabello, produciéndose enlaces más fuertes. Dicha unión tiene un efecto positivo sobre la prevención de futuros daños sobre el cabello. Sin embargo su efecto puede ser negativo desde el punto de vista de la lubricación. Por otro lado, las moléculas de menor tamaño, como agua y tensioactivos, pueden difundir en las capas más externas del cabello y colocarse en los intersticios de la red entrecruzada de los enlaces disulfuro hinchándolas, lo que en cierto, puede debilitar esta capas.

1.4 COMPOSICIONES QUÍMICAS TÍPICAS DE AGENTES ACONDICIONADORES

Los primeros acondicionadores ya fueron utilizados por los antiguos judíos, egipcios, asirios, persas, babilónicos, griegos y romanos. Hasta finales del siglo XIX estos acondicionadores consistían principalmente en aceites vegetales y animales (tales como de oliva, almendras, extraídas de la grasa de bueyes o vacas, o incluso de su médula). A estos aceites se les añadían aceites esenciales de hierbas aromáticas como fragancia.

Los acondicionadores actuales contienen una amplia variedad de aceites, que aún incluyen los de origen animal y vegetal tales como aceites derivados de ternera, visón o lanolina. El uso de los aceites vegetales se ha extendido utilizándose derivados de judías, germen de trigo, aceite de oliva. También se usan aceites minerales, de silicona y otros aceites sintéticos.²⁹ A pesar de que los aceites se emplean en los productos actuales, éstos han sido en su mayor parte reemplazados progresivamente por otros compuestos más específicos, principalmente polímeros de naturaleza catiónica.

Los ingredientes principales de los productos acondicionadores son los derivados de siliconas, ésteres y aceites, petrolato, proteínas, polímeros, sales de amonio cuaternario y humectantes.²⁹ Los aceites y ésteres tienen la capacidad de suavizar la superficie del cabello generando una película lubricante. Sin embargo, presentan el inconveniente de que pueden dejar residuos. Además, no tienen una especial capacidad de adsorción sobre el cabello. El petrolato, tiene buenas propiedades hidratantes, aunque sus propiedades estéticas son limitadas por su tacto grasiento. Además de aportar brillo, mejora la manejabilidad del cabello. Las proteínas se utilizan con el fin de restaurar la superficie del cabello, se prefieren las de origen vegetal. En cuanto a las sales de amonio cuaternario, aportan manejabilidad, suavidad, facilitan el peinado y eliminan el efecto lacio. Sin embargo, son altamente irritantes para la piel y los ojos. Sobre el cabello pueden resultar grasas, generando una necesidad de lavado más frecuente. Los humectantes utilizados son generalmente polioles.

De todos los componentes, los polielectrolitos y siliconas con carga positiva son los componentes acondicionadores más ampliamente utilizados actualmente en champús. Los polielectrolitos catiónicos son solubles en agua, y generalmente a bajas concentraciones (entre 0.1 y 1% en masa) son compatibles con otros ingredientes de los champús. Estos polielectrolitos se adsorben sobre la superficie cargada del cabello generalmente combinados con tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos. Presentan la importante ventaja de que su afinidad por el cabello se puede controlar mediante la elección de los monómeros o su grado de sustitución.³⁰ El uso de siliconas es más complicado. En champús, los mejores efectos acondicionadores se obtienen cuando las siliconas son insolubles durante el proceso de aclarado. Una forma sencilla de obtener este resultado consiste en usar siliconas incompatibles con la mezcla de componentes del champú. Sin embargo, en tales condiciones ocurre una separación de fases. La formulación de composiciones estables bifásicas donde las siliconas se encuentran uniformemente dispersadas como gotas discretas en todo el producto son altamente deseables. El problema se resuelve mediante la incorporación de espesantes como etilenglicol, diestearato monoetanolamida o ácido esteárico.³¹ Las siliconas suelen representar entre el 0.1 y el 2% en masa de la composición total de los champús. Actualmente, para optimizar el efecto acondicionador de los champús se utilizan mezclas de siliconas y polielectrolitos catiónicos.

Para distintos objetivos y necesidades hay disponible una gran variedad de productos en distintas formas físicas para utilizar en función de la época del año o las condiciones en las que se encuentra el cabello. La Tabla 1. 1 muestra ejemplos de ingredientes y su composición en acondiciones de aclarado.

Tabla 1. 1: Composiciones en el aclarado

Ingrediente	1 (%masa)	2 (%masa)	3 (%masa)
Alcohol cetílico	0	3	5
Alcohol cetearílico	2,8	0	0
Cetil ésteres	0	0,25	1
Gliceril estearato	0,5	0	0
PEG-8 isoestearato			
Lanolina	0,5	0,15	0
Aceite mineral	0	0	0
Aceite de aguacate	0	0	0
Hidroxietilcelulosa	0	0,2	0,2
Amodimeticona (y) tridecil-12 (y) cloruro de cetrimonio	0	0,7	0
Amodimeticona (y) tridecil-6 (y) cloruro de cetrimonio	0	0	1,1
Amodimeticona			
Cloruro de Behentrimonio	0	0	3
Cloruro de Cetrimonio	0,55	0,45	0
Esteramidopropildimetilamina	0	0,75	0
2-oleoamido-1,3-octadecanediol	0	0	0,1
Lauril PEG/PPG-18/18 meticono (y) Dodecano (y) Poloxamer 407	0	0,25	0
PEG-180	0	2	2
Glicerina	0	0	2
Etanol			
Agua	ad. 100	ad. 100	ad. 100
pH	4	5,5	3,2

El producto 1 es una crema acondicionadora básica. El producto 2 es un producto más sofisticado que proporciona propiedades suavizantes y de desenredado tanto en cabello mojado como seco. El producto 3 es una máscara que presenta un fuerte efecto acondicionador cuya consistencia permite aplicar una gruesa capa en las zonas en las que el cabello está más dañado.

1.5 POLÍMEROS DE USO HABITUAL EN APLICACIONES COSMÉTICAS

Entre los distintos requisitos deseables en los compuestos utilizados en cosmética se encuentran: biocompatibilidad, degradabilidad, alta pureza y por supuesto bajo precio. Algunos aspectos críticos a la hora de elegir los polímeros empleados en estas aplicaciones³² son su unión al cabello, su naturaleza química, las propiedades reológicas de sus disoluciones (que son importantes para el control de la viscosidad de las disoluciones y para la percepción sensorial), su capacidad para formar películas y sus propiedades de adhesión.

Entre los polímeros usados más frecuentemente en acondicionadores y champús, los de naturaleza catiónica son los más extendidos debido a su alta afinidad por la superficie del cabello. Esta característica puede ser también un inconveniente por las dificultades que presenta para separarlos del cabello una vez se han adsorbidos. Los polímeros utilizados en cosmética se pueden clasificar dependiendo de su naturaleza química o de la función que desempeñan en el producto cosmético (fijador, espesante). Entre los polímeros catiónicos y neutros más utilizados en champús y acondicionadores se pueden destacar los polímeros cuyos grupos funcionales son amonios cuaternarios, típicamente conocidos como *Polyquaternarium* (este término será usado en el resto del *Capítulo* para referirnos a este tipo de polímeros) .

La familia de los *Polyquaternarium* se caracteriza por la presencia de un amonio cuaternario en su estructura. Debido a su carga positiva se adsorben bien a las proteínas del cabello y contribuyen a la reducción de la electricidad estática, debido a que contribuyen a incrementar el grado de humedad de las fibras capilares, jugando así un papel importante en las características de acondicionado de las formulaciones. Estos polímeros generalmente se utilizan en un intervalo de concentraciones entre 0.5 y 1% en masa.³³ Estos polímeros mezclados con moléculas de tensioactivo, conducen a la formación de coacervatos, lo que les convierte en compuestos de gran importancia en las formulaciones cosméticas. En estas formulaciones se denominan *Polyquaternarium-X* siendo X un número de orden elegido de modo secuencial en función de su incorporación a formulaciones cosméticas. Dentro de esta familia polimérica se pueden distinguir distintos grupos de polímeros³⁴ como los polímeros *Merquat* o algunos polisacáridos, generalmente derivados de la celulosa.

El grupo de polímeros *Merquat* deriva de un polímero bien estudiado: el cloruro de poli(dialil-dimetil-amonio), PDADMAC, conocido como *Polyquaternarium-6*. En cosmética se utilizan distintos copolímeros de PDADMAC con comonomeros neutros y cargados negativamente. Esta combinación facilita el proceso de desenredado y mejora la peinabilidad del cabello seco y mojado.³⁵ Entre los más utilizados destacan el *Merquat 100* y *Merquat 200* (con un peso molecular de 100kDa y 200--350kDa, respectivamente), *Merquat 550* o *Polyquaternarium-7* (un copolímero en bloque de PDADMAC y

poliacrilamida, con un 50% en peso de cada bloque y un peso molecular final entorno a 500 kDa), *Merquat S3300* o *Polyquaternarium-39* (un copolímero en bloque de PDADMAC, poliacrilamida y poli(ácido acrílico) con una composición en peso de cada bloque de 50, 25 y 25%, respectivamente, siendo su peso molecular próximo a 400 kDa). Debido a su naturaleza zwitteriónica, la densidad de carga del *Merquat S3300* es fuertemente dependiente del pH.. Otro ejemplo, es el *Polyquaternarium-22*, un copolímero en bloque de PDADMAC y poli(ácido acrílico), cada uno de ellos en 50% en peso. En la Figura 1. 6 se muestran las unidades repetitivas de estos polímeros. Además, hay que destacar que los polímeros de la familia *Merquat* presentan una buena capacidad de adsorción a la queratina del cabello.³⁵

En cuanto a los polisacáridos,^{15, 16} algunas de las familias más importantes son las hidroxietilcelulosa cuaternizada con cloruro de 2,3-epoxipropil-trimetil amonio (*JR400* o *Polyquaternarium-10*) y el cloruro de hidroxipropil guar trimetil-amonio (*Jaguar C13S*). Para estos polímeros es posible ajustar la rigidez del esqueleto con la elección adecuada de los sustituyentes laterales.³⁶

Otros polímeros cuaternizados como *Polyquaternarium-2*, *Polyquaternarium-17* o *Polyquaternarium-18*, presentan cadenas lineales con varios amonios cuaternarios en cada monómero.³⁵ En esta familia se encuentran también *Polyquaternium-86* (un copolímero formado por vinil pirrolidona, vinil imidazona, vinil imidanoza cuaternizada con cloruro de metilo y ácido metacrílico) o *Polyquaternium-67* (constituido por hidroxietil celulosa cuaternizada y polimerizada con unidades de n-propil-2-hidroxi-3-trimetil amonio y de n-propil-2-hidroxi-3-dimetildodecil amonio).³⁵ Habitualmente los productos de cuidado del cabello contienen uno o más de estos polímeros, las estructuras de algunos de ellos se muestran en la Figura 1. 6.

En las formulaciones cosméticas también se añaden polímeros hidrofílicos neutros.¹⁵ Estos polímeros se utilizan para aumentar la viscosidad, presentando carácter espesante. Además, en algunos casos pueden desempeñar un papel acondicionador. En este grupo se encuentran el poli(ácido metacrílico) (PMA), la poliacrilamida (PAM), el poli(óxido de etileno) (PEO), el poli(etilenglicol) (PEG), polímeros y copolímeros al azar de PEO y poli(óxido de propileno) (PPO), poli(alcohol vinílico) (PVA) y poli(vinilpirrolidona) (PVP). Cabe mencionar que la PVP puede usarse también como acondicionador en ciertas formulaciones cosméticas.³⁵

Otros polímeros que pueden ser utilizados en acondicionadores o champús¹⁷ actuando como fijadores y sustituyendo algunos de los polímeros cuaternizados son: poli(etilenimina) (PEI) y poli(allilamina) (PAH) con distintos pesos moleculares.

En las formulaciones reales se encuentran distintas combinaciones entre polímeros para conseguir los distintos efectos deseados en el empleo de estos productos. Por ejemplo se pueden encontrar combinados *Polyquaternarium-10* (0.1% en masa) con un PEG neutro (0.75% en masa). El primero actuará como agente acondicionador protector mientras que el segundo actuará como espesante. En otros casos se podrían combinar dos PEG de distinto peso molecular, actuando el de menor peso como espesante confiriéndole una textura tipo gel a la formulación, mientras que el de mayor peso molecular asegura la lubricación de las fibras.³⁷

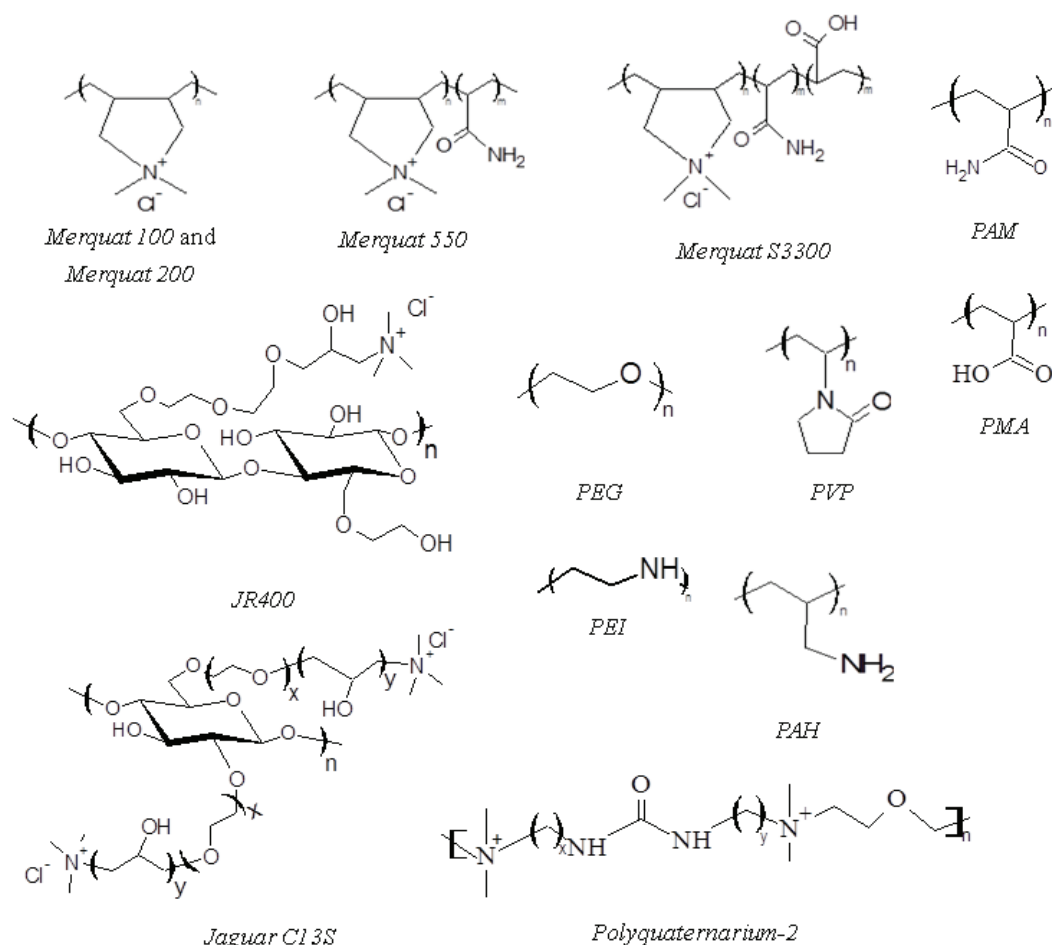


Figura 1. 6: Estructuras químicas de algunos de los polímeros más comúnmente utilizados en formulaciones de champús y acondicionadores.

Sin embargo, la naturaleza del polímero no es el único parámetro que determina su actuación en las formulaciones cosméticas. Su comportamiento está influenciado por muchos otros parámetros como el disolvente empleado, la presencia de compuestos adicionales, el pH o la temperatura entre otros.

1.6 ADSORCIÓN DE POLÍMEROS EN SUPERFICIES SÓLIDAS

La adsorción de polímeros, especialmente polielectrolitos y polímeros hidrofílicos sobre superficies sólidas es un proceso complejo con implicaciones importantes en el desarrollo de un gran número de aplicaciones tecnológicas. Para optimizar la formulación de estos productos es necesario un conocimiento profundo de este fenómeno.

Existen sistemas modelos razonablemente buenos para estudiar la adsorción sobre el cabello de polímeros utilizados en champús y acondicionadores sobre superficies de tipo macroscópicas o microscópicas con distintos niveles de carga negativa. A pesar de que las aproximaciones utilizadas no incluyen la heterogeneidad química y topográfica de la superficie de las fibras de cabello, son válidas para comparar las contribuciones coulómbicas y entrópicas en la adsorción permitiendo clasificar los compuestos en diferentes grupos en función a sus características de adsorción.

En esta *Sección* se repasarán las reglas generales que regulan los procesos de adsorción de los polímeros de interés cosmético sobre superficies modelo prestando especial atención a los desarrollos más recientes en el campo y la correlación entre este tipo de estudios y la situación cosmética real.²⁹

1.6.1 Análisis teórico de la adsorción polielectrolitos sobre superficies sólidas

La comprensión de los fenómenos de adsorción de polielectrolitos sobre superficies sólidas ha sido un problema en la física de polímeros durante los últimos años. Esto ha llevado al desarrollo de distintos estudios tanto de tipo teórico como experimentales.³⁸ Desde el punto de vista teórico, la mayoría de los modelos parten de la idea que la adsorción de las cadenas poliméricas sobre las superficies sólidas presenta un carácter reversible. Esta consideración es una limitación en los modelos teóricos dado que diversos estudios experimentales han mostrado que los procesos de adsorción de polímeros presentan un carácter cuasi-irreversible como consecuencia de los factores cinéticos, esto será discutido detalladamente en las siguientes *Secciones*.⁷

Los estudios teóricos que tratan la adsorción de polielectrolitos sobre superficies siguen dos aproximaciones.^{3, 32, 33} La primera es el método autoconsistente, basado en la resolución simultánea de las ecuaciones de Edward y Poisson-Boltzmann. La primera de ellas describe las fluctuaciones de las cadenas poliméricas mientras que la segunda define el potencial electrostático a nivel local. La segunda aproximación se basa en un análisis de escala que considera la existencia de una transición de las cadenas poliméricas desde un estado comprimido de las cadenas adsorbidas a un estado no deformado tras la desorción. En general, ambos métodos llegan a resultados distintos. Estas diferencias se atribuyen a que la aproximación del campo autoconsistente no considera cambios los posibles cambios conformacionales.

Uno de los primeros intentos de alcanzar una comprensión de los procesos implicados en la adsorción de polielectrolitos fue la teoría del campo medio que consideraba películas lateralmente homogéneas.^{3, 38} Esta teoría es la aproximación más simple para explicar la adsorción de polielectrolitos sobre superficies,^{3, 39} siendo desarrollada para homopolímeros con una distribución homogénea de la carga a lo largo de la cadena, aunque se pueden introducir algunas correcciones para arquitecturas poliméricas más complejas.^{40, 41} La teoría del campo medio considera que la conformación del polímero en un potencial de campo medio, $U(z)$, depende de su interacción con otras cadenas y con la superficie, quedando dicha interacción descrita por un parámetro de orden $\phi(z) = \sqrt{c(z)}$, donde $c(z)$ es la concentración local de monómero a una distancia z de la superficie. Considerando cadenas largas, el parámetro de orden puede definirse por la ecuación de Edwards

$$-\frac{a^2}{6} \frac{d^2 \phi}{dz^2} + (U(z) - E)\phi = 0 \quad 1.1$$

donde a es el tamaño del monómero y E la energía libre del estado fundamental que puede ser calculada a partir del potencial químico del polielectrolito en disolución y adsorbido sobre la superficie. $U(z)$ incluye tanto las contribuciones electrostáticas como las interacciones del volumen excluido con otros monómeros y puede ser descrito considerando un disolvente θ como $U(z) = -f\psi(z) + w^2 c^2/2$ siendo f la energía libre, w^2 el tercer coeficiente del virial que define la interacción repulsiva entre monómeros y ψ el potencial eléctrico adimensional. Considerando que $\psi = 0$ lejos de la superficie y que el potencial cumple la ecuación de Poisson-Boltzmann generalizada es posible escribir

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} = k^2 \sinh \psi + 4\pi I_B f \phi^2 \quad 1.2$$

donde k es el inverso de la longitud de Debye y l_B la longitud de Bjerrum. A la ecuación 1.2 hay que añadir las condiciones de contorno. Puesto que la carga de la superficie es fija se impone una condición de contorno electrostática $\left. \frac{d\psi}{dz} \right|_0 = -4\pi I_B \sigma$, siendo σ la densidad de carga de la superficie. Otra condición de contorno es $\left. \phi^{-1} \frac{d\phi}{dz} \right|_0 = -\frac{1}{d}$, donde d es la longitud de extrapolación que depende fuertemente de la naturaleza de la interacción polímero-superficie. Cuando la interacción es atractiva se supone que d es un valor positivo del orden del tamaño molecular mientras que para interacciones repulsivas los valores son negativos.

En el caso de la adsorción de electrolitos sobre superficies de cargas opuestas, es esperable una neutralización de cargas o una ligera sobrecompensación. Para una carga superficial pequeña y en el límite inferior de fuerza iónica es posible despreciar las interacciones de volumen excluido y el espesor de la capa toma valores próximos al espesor típico de una cadena sencilla, δ . Bajo estas condiciones, la adsorción de las cadenas poliméricas conduce siempre a la sobrecompensación de la carga de superficie, $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \approx k\delta \left(1 + \frac{\delta^2}{\xi_{el}^2}\right)$, donde ξ_{el}^2 es el tamaño del glóbulo polimérico, apareciendo un parámetro de sobrecompensación que queda definido por $\Delta\sigma = f\Gamma - \sigma$, siendo Γ el recubrimiento de la superficie por los monómeros.

Cuando la densidad de carga superficial se hace importante, las interacciones de volumen excluido se hacen importantes y el espesor de la capa adsorbida, δ_{ev} , aumenta con la densidad de carga superficial $\delta_{ev} \approx \frac{\xi_{el}^2}{\delta^2}$. En estas condiciones, se espera una leve sobrecompensación.

Para condiciones donde la fuerza iónica es alta, las interacciones electrostáticas tienen corto alcance y las interacciones de volumen excluido juegan un papel fundamental. Cabe mencionar que la adsorción depende estrechamente del corto alcance de las interacciones entre el polímero y la superficie.⁴² Desde el punto de vista de la teoría del campo medio, la sobrecompensación de cargas asociada a la adsorción de los polielectrolitos sobre la superficie depende de la concentración, fuerza iónica, tamaño molecular y las características superficiales. La aplicación de la aproximación del

campo medio a la adsorción de polielectrolitos ha permitido obtener perfiles de adsorción bajo diferentes condiciones y naturaleza superficial.⁴³

Un análisis de la adsorción del polielectrolito sobre superficies sólidas basado en leyes de escala fue llevado a cabo por Borukhov et al.⁴¹ de acuerdo con los resultados experimentales y con cálculos del campo medio.⁴⁴⁻⁴⁷ Definieron la existencia de diferentes escalas de longitud: la longitud de correlación de Edward, la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel y las escalas de longitud adicionales asociadas a las interacciones electrostáticas y de corto alcance. Siendo los problemas principales para una interpretación teórica apropiada en la adsorción de polielectrolitos sobre una superficie sólida. La teoría de Borukhov et al.⁴¹ define la existencia de diferentes comportamientos de escalado dependiendo de la naturaleza del polielectrolito y la fuerza iónica. Cuando se consideran polímeros muy cargados en disolución de baja fuerza iónica, tanto el espesor D , como la concentración superficial Γ , se escalan con $p^{-1/2}$, siendo p la densidad de carga de los polímeros. Por otro lado, un incremento de la fuerza iónica provoca un cambio en las leyes de escala haciéndose para el espesor $D \sim \frac{c_b^{-2}}{p}$, siendo c_b la concentración de sal mientras que las leyes de escala para Γ dependen de la densidad de carga del polímero siendo $\Gamma \sim \frac{p}{c_b^{1/2}}$ para polielectrolitos débiles y $\Gamma \sim \frac{c_b^{1/2}}{p}$ para aquellos de tipo fuerte.

Una alternativa teórica para explicar la adsorción de polielectrolitos sobre superficies sólidas fue propuesta por Dobrynin and Rubinstein.⁴⁸⁻⁵⁰ Esta teoría fue desarrollada considerando que la aproximación del campo medio no es efectiva para describir la estructura real de las capas de polielectrolito adsorbidas, que en la mayoría de los casos tienen una estructura altamente correlacionada de líquido de Wigner.⁵¹⁻⁵³ La teoría alternativa propuesta por Dobrynin and Rubinstein⁴⁸⁻⁵⁰ considera el efecto de las correlaciones electrostáticas en la adsorción de polielectrolitos.⁵³ Es posible definir las interacciones entre las cargas en las cadenas por un potencial de Coulomb no apantallado donde se considera un polímero con un grado de polimerización N , una fracción de carga del monómero f , y dimensión del monómero a . En disoluciones sin sal, se espera que las cadenas de polielectrolito adopten una conformación totalmente extendida con N/g_e (g_e es el número de monómeros del glóbulo) glóbulos electrostáticos de longitud

$$L \approx \frac{\xi_{el} N}{g_e} = au \frac{1}{3} f^{2/3} N \quad 1.3$$

donde $u = l_B/a$. La energía electrostática de las cadenas del polielectrolito, W_{pe} es kT para cada glóbulo electrostático en la cadena

$$W_{ep} \approx kT u^2 f^{4/3} N \quad 1.4$$

Durante la adsorción los polielectrolitos reemplazan a los contraiones en la superficie cargada. La película formada por los poliones tiene un espesor λ , siendo esta mayor que la distancia media entre poliones $R \approx l_B^{-1/3} \sigma^{-2/3}$ cuando la densidad de carga superficial es menor que $\sigma_{WC} \approx l_B^{-2} f^{-3} N^{-3}$. Bajo estas condiciones se puede aceptar la aproximación clásica de Poisson-Boltzmann. La repulsión media entre vecinos W_{rep} , se puede definir como

$$W_{rep} \approx kT l_B f^2 N^2 / R \approx kT (\sigma / \sigma_{WC})^{2/3} \quad 1.5$$

Cuando $\sigma > \sigma_{WC}$ la distancia entre los poliones se hace más grande que la distancia media a la superficie, siendo la componente de alta repulsión $W_{rep} \gg kT$. Esto induce una ordenación de los polielectrolitos sobre la superficie como un líquido de Wigner altamente correlacionado.⁵¹ Bajo estas condiciones la energía del polión se define por la condición de electroneutralidad $\sigma R^2 \approx fN$. La energía de atracción de las cadenas del polielectrolito a una distancia z de la superficie puede estimarse de la atracción electrostática entre un disco cargado de radio R y una carga de valencia fN ,

$$W_{att}(z) \approx -kT (\sigma / \sigma_{WC})^{1/2} (1 - z/R) \quad 1.6$$

Los polielectrolitos adsorbidos se localizan en una capa de espesor

$$D \approx (l_B f N \sigma)^{-1} \quad 1.7$$

en esta capa ($z < D$) el cambio de la energía atractiva es del orden de kT .

Cuando σ alcanza el valor $\sigma_{def} \approx a^{-2} u^{-1} f^{-1} N^{-3/2}$ las cadenas del polímero se disponen planas sobre la superficie. Para $\sigma > \sigma_{def}$ la atracción electrostática polielectrolito-superficie deforma la capa adsorbida y el espesor de la capa queda determinado por el equilibrio entre la entropía asociada al confinamiento y la atracción electrostática que lleva a un espesor en equilibrio

$$D \approx a^{2/3} l_B^{-1/3} f^{-1/3} \sigma^{-1/3} \quad 1.8$$

Otro aspecto a tener en cuenta en la adsorción de polielectrolitos es la forma anisotrópica de las cadenas. Este hecho induce a una transición de ordenamiento en las capas adsorbidas para σ definido como $\sigma_{def} \approx a^{-2} u^{-13/15} f^{-7/15} N^{-7/5}$. Esta transición no tiene asociada un cambio en el espesor de la capa.

Aumentando más la densidad de carga ($\sigma_L \approx a^{-2} u^{-2/3} f^{-1/2} N^{-1}$), ocurre un cambio de capas adsorbidas diluidas a semidiluidas. Sin embargo, esta transición no se asocia al cambio en la dependencia del espesor de la capa con la densidad de carga. Bajo estas condiciones, las capas de polielectrolito adsorbidas se disponen en una estructura bidimensional. Aumentando aún más la densidad de carga tiene lugar una transición a una capa de polielectrolito bidimensional isotrópica

$$\sigma_{De} \approx f a^{-2} \quad 1.9$$

En este punto, la energía de interacción electrostática de las cadenas, la atracción electrostática de la superficie de carga y la energía asociada al confinamiento son del mismo orden. Si la densidad de carga aumenta aún más, el perfil de densidad de la capa adsorbida queda determinado por un equilibrio entre la atracción electrostática monómero-superficie y la repulsión de corto alcance monómero-monómero. En esta región, el espesor de la capa adsorbida aumenta con la carga de la superficie según $\sigma^{1/3}$ en condiciones de disolvente θ .

Para densidades superficiales muy altas ($\sigma > \sigma_{ion}$) los contraiones de la superficie dominan el apantallamiento del potencial superficial dentro de la capa de espesor h , reduciendo la carga superficial efectiva cuando $z = h$ al valor de σ_{ion} . La densidad del polímero es casi constante en la capa. Para longitudes de escala entre h y $h + au^{-1/2}f^{-3/4}$, el polielectrolito forma una estructura autosimilar como las descritas en las referencias 48, 50. En este régimen el espesor viene definido por $au^{-1/2}f^{-3/4}$.

La teoría desarrollada por Dobrynin and Rubinstein⁴⁸⁻⁵⁰ representa un análisis en base a leyes de escala de la adsorción de polielectrolitos sobre superficies sólidas. Se pueden identificar seis regiones diferentes en el proceso de adsorción en la dependencia del espesor de la capa con la densidad de carga σ .

Cohen-Stuart et al.⁵⁴ propusieron un modelo teórico donde el polielectrolito se adsorbe en conformación plana sobre las superficies sólidas, con una contribución despreciable de los bucles y colas de las capas adsorbidas. En este modelo, para mantener la electroneutralidad de los segmentos adsorbidos, el producto entre el número de segmentos adsorbidos θ_{sp} y la carga z_{sp} , deben estar compensados por una capa difusa de contraiones.

Siguiendo la aproximación de Gouy-Chapman, la densidad de carga de la capa se define como $\epsilon_r k \sinh(\frac{y}{2})$ siendo ϵ_r la constante dieléctrica relativa, con y representando el potencial adimensional de la capa adsorbida sobre la superficie. Teniendo en cuenta que el modelo propuesto por Cohen-Stuart⁵⁴ representa una estructura reticular, es posible reescribir la ecuación como $0.67\sqrt{\phi_{salt}} \sinh(y/2)$, donde 0.67 es una constante de proporcionalidad relacionada con las características de la red y la constante dieléctrica del agua a temperatura ambiente, mientras ϕ_{salt} es la fracción de volumen de sal en la disolución.⁵⁵ La cantidad de material adsorbido se puede obtener del equilibrio entre las afinidades electrostática y no electrostática χ_s como $\theta_{sp} = 1 - \frac{3}{2}e^{(z_p y - \chi_s)}$. Esto permite obtener θ_{sp} en base a las consideraciones anteriores

$$z_p \theta_{sp} = z_p \left(1 - \frac{3}{2} e^{(z_p y - \chi_s)} \right) = 0.67 \sqrt{\phi_{salt}} \sinh(y/2) \quad 1.10$$

Suponiendo que la adsorción total se puede estimar como la suma de la contribución de la compensación de cargas ($\theta_{cc} = z_s/z_p$ siendo z_s la carga de la superficie) y una contribución específica θ_{sp} , el modelo permite calcular la adsorción total como una función de la densidad de carga de la superficie y la concentración de sal.

Otro modelo que permite describir la adsorción de polielectrolitos sobre superficies sólidas es el modelo RSA (adsorción secuencial al azar). Este modelo ha sido tradicionalmente utilizado para describir la adsorción irreversible de polielectrolitos, proteínas o partículas coloidales sobre superficies sólidas.^{7, 56} Como punto de partida se asume que las cadenas de polielectrolito presentan una forma de disco y su adsorción sobre la superficie ocurre siguiendo un patrón al azar. En este modelo los discos solo pueden adsorberse en sitios libres y la superposición no está permitida lo que lleva a una cobertura máxima θ definida por el límite de solapamiento entre discos θ_{jam} ⁵⁶

$$\theta_{jam} \approx 0.55 \quad 1.11$$

que es un valor más pequeño que la cobertura máxima obtenida suponiendo un empaquetamiento hexagonal tradicional (0.91). Este modelo lleva a la siguiente relación entre la densidad adsorbida y la cobertura

$$\theta = \pi R_d \Gamma \quad 1.12$$

donde R_d es el radio del disco que puede considerarse igual que el radio de giro de las cadenas de polielectrolito. El efecto de las interacciones electrostáticas en la adsorción se puede incluir fácilmente en el modelo RSA mediante una simple modificación.⁵⁷ Para ello, se considera la existencia de repulsión entre las diferentes cadenas poliméricas, lo que provoca un aumento del área real ocupada por las cadenas de polielectrolito. Esto hace necesario definir un radio efectivo del disco que incluya los efectos asociados a la repulsión. Bajo estas condiciones la cobertura se puede definir como

$$\theta = \theta_{jam} \left(\frac{R_d}{R_d^{eff}} \right)^2 \quad 1.13$$

Considerando que la interacción entre las cadenas vecinas debe ser del orden de la energía térmica, es posible calcular el radio efectivo del disco como

$$u(2R_d^{eff}) \approx kT \quad 1.14$$

siendo $u(r)$ el potencial de interacción entre dos cadenas adsorbidas con una distancia r entre sus centros, y kT es la energía térmica. La interacción de dos esferas cargadas en disolución se puede modelar por el potencial Coulómbico apantallado⁵⁷

$$u(r) = kT l_B Z_{eff}^2 \left(\frac{e^{kR_d}}{1 + kR_d} \right) \frac{e^{-kr}}{r} \quad 1.15$$

siendo Z_{eff} la carga efectiva en unidades de carga elemental. La teoría de Poisson-Boltzmann sugiere que Z_{eff} es constante para objetos altamente cargados según⁵⁸

$$Z_{eff} = \frac{R_d}{l_B} (4kR_d + 6) \quad 1.16$$

Bajo estas condiciones R_d^{eff} podría calcularse de la combinación de las ecuaciones 1.14 y 1.15, y la densidad adsorbida de las ecuaciones 1.12 y 1.13. El modelo RSA permite explicar cualitativamente varios fenómenos de la adsorción de polielectrolitos tales como el incremento en la masa adsorbida con el descenso de la densidad de carga del polielectrolito. Esto se asocia con el descenso de R_d^{eff} con el aumento de la carga efectiva de los polímeros.^{57, 58} El modelo RSA electrostático puede ser considerado similar al régimen de Wigner del modelo de Dobrynin y Rubinstein.⁴⁸⁻⁵⁰ Sin embargo, el modelo RSA

no puede reflejar el fenómeno que ocurre cuando la densidad de carga se encuentra altamente apantallada. Esto se debe al importante papel de las interacciones no electrostáticas y la falta de irreversibilidad del proceso de adsorción.⁷

Además del modelo descrito anteriormente, se han desarrollado muchos otros siguiendo diferentes suposiciones.^{3, 38} Por otro lado, se han aplicado distintas metodologías de simulación para obtener información relativa a diversos aspectos de la adsorción de polímeros en superficies sólidas.⁵⁹⁻⁶¹ A continuación se describen algunos de los resultados más relevantes obtenidos por medio de dichas simulaciones.

Linse⁶² analizó la adsorción de polielectrolitos débiles sobre superficies sólidas de carga opuesta basándose en cálculos de campo medio. Sus simulaciones pusieron de manifiesto que independientemente de las condiciones de adsorción, esta estaba regida por distintos efectos: el tamaño y la carga de las cadenas, la concentración del polielectrolito, las contribuciones a la adsorción de naturaleza no electrostática y la densidad de carga de la superficie. Los resultados mostraron que el aumento en la fuerza iónica provocaba una reducción de la cantidad de material adsorbido, sin embargo el espesor aumentaba. El factor que controla principalmente la adsorción es la densidad de carga de la superficie. También resultó ser un factor crítico la distribución de carga en la cadena.

Carillo y Dobrynin⁶³ realizaron simulaciones de dinámica molecular de la adsorción de polielectrolitos desde disoluciones diluidas sobre superficies cargadas. Para ello, utilizaron un potencial de Lennard-Jones que permitía modelar las interacciones entre los distintos componentes del sistema. Los resultados indicaron que la cantidad de material adsorbido aumentaba con la densidad de carga de la superficie para la mayoría de los sistemas. Además, el espesor de la capa dependía monótonamente de la densidad de carga superficial. Los resultados pusieron de manifiesto la existencia de diferencias importantes en el comportamiento dependiendo de la hidrofiliidad o hidrofobicidad de las superficies y electrolitos. Los resultados obtenidos también mostraron una importante dependencia de la cobertura de la superficie y del grado de sobrecarga con las interacciones de corto alcance (polímero-polímero y polímero-superficie). Resultados similares fueron obtenidos por Wang et al.⁶⁴ utilizando simulaciones tipo Monte Carlo y de teoría del funcional de densidad.

Narambuena et al.⁶⁵ estudiaron los procesos de adsorción de polielectrolitos sobre superficies sólidas. Su principal resultado fue encontrar la existencia de una inversión de carga tras la adsorción. Además encontraron que la contribución entrópica debida a la liberación de contraiones es determinante en el control del proceso de adsorción. Nunes et al.⁶⁶ mediante un modelo de “*coarse graining*” demostraron que la conformación en disolución permanece tras la adsorción. Otro parámetro importante a considerar en la adsorción de polielectrolitos y el grado de inversión, es el efecto de las cargas imagen tal y como señaló Messina⁶⁷ mediante simulaciones de Monte Carlo.

Otra metodología para analizar los procesos de adsorción sobre superficies sólidas es el uso de las clásicas isothermas de adsorción.⁶⁸ Estos aspectos han sido menos explorados que la adsorción de polímeros a interfases fluidas.^{69, 70} Las típicas isothermas utilizadas para describir la adsorción de polímeros sobre superficies sólidas han sido las isothermas de Langmuir y de Freundlich.^{71, 72} El principal problema al aplicar las isothermas de adsorción clásicas es la dificultad para definir las capas poliméricas adsorbidas como monocapas.

1.6.2 Parámetros que afectan o controlan los procesos de adsorción

Como ya se ha comentado, los productos acondicionadores para el tratamiento capilar incluyen polímeros cargados. La comprensión del papel de las interacciones electrostáticas en su adsorción sobre superficies sólidas cargadas es esencial en el desarrollo de formulaciones apropiadas. Estas interacciones electrostáticas se pueden ver alteradas por distintos factores, alterando la adsorción de los polielectrolitos.^{1, 73, 74} Entre estos factores se encuentran la densidad de carga tanto de las cadenas poliméricas como de la superficie,^{15, 16, 75} la concentración del polímero,^{16, 17} la fuerza iónica,^{16, 76} pH,⁷⁷ temperatura⁷⁸ y la calidad del disolvente.⁷⁶ La comprensión del efecto de estos parámetros es crucial puesto que las estructuras (conformación del polímero) de la capa adsorbida dependen fuertemente de las condiciones que se establezcan durante el proceso de adsorción. El efecto de estas variables se puede racionalizar considerando la alteración del equilibrio entre las diferentes interacciones que tienen lugar en el sistema (disolvente-polímero, polímero-polímero, polímero-superficie). Por otro lado, hay que considerar las contribuciones no electrostáticas, como el factor entrópico, que pueden dominar los procesos de adsorción de algunos polímeros. A continuación se describen los efectos de las variables ya mencionadas en los aspectos dinámicos y de equilibrio de la adsorción de polielectrolitos y mezclas polielectrolito-tensioactivo.

1.6.2.1 Efecto de la densidad de carga del polímero

Para valores de temperatura, pH, fuerza iónica y disolvente fijos, el equilibrio hidrofílico-hidrofóbico de las cadenas poliméricas y su flexibilidad, son los factores más importantes que controlan el proceso de adsorción, así como las propiedades finales de la película adsorbida.^{16, 75} Bajo estas condiciones, ambos factores son controlados por la densidad de carga, que determina la conformación de la cadena en disolución.

Los polímeros de baja densidad de carga, presentan una conformación ovillada debido a las bajas repulsiones intra- e inter-catenarias. Al aumentar la densidad de carga del polímero, se alcanza una conformación de las cadenas del polielectrolito más extendida, debido al aumento de las repulsiones electrostáticas entre las unidades monoméricas cargadas.^{50, 75} Tanto las predicciones teóricas como los resultados experimentales señalan que la adsorción de polielectrolitos con baja densidad de carga tiene lugar a través de un pequeño número de puntos de unión con bucles y colas que se introducen en la disolución.⁷³ Esto conlleva a la formación de capas de estructura difusa. Un aumento en la densidad de carga del polímero induce la adsorción de cadenas de forma paralela a la superficie, con una conformación más extendida, que da lugar a la formación de capas más planas. Como consecuencia, el espesor de la capa adsorbida aumenta a medida que la densidad de carga disminuye (Figura 1. 7).^{46, 79-81} Samoshina et al.⁸⁰ identificaron un aumento en el espesor de la capa adsorbida para copolímeros acrilamida (AM)-cloruro de (3-(metacrilamido)propil)trimetilamonio (AM-MAPTAC) sobre una superficie de sílice debido a los ligeros cambios en la densidad de carga de las cadenas poliméricas (entre 2 y 9% en peso de unidades cargadas en la cadena polimérica). Rojas et al.⁸¹ observaron una tendencia similar utilizando copolímeros AM-MAPTAC en un amplio rango de densidades de carga (Figura 1. 7). Utilizando unidades de cloruro de dialil-dimetilamonio como bloque cargado, se ha encontrado una dependencia similar con la densidad de carga para distintos copolímeros estudiados.^{76,}

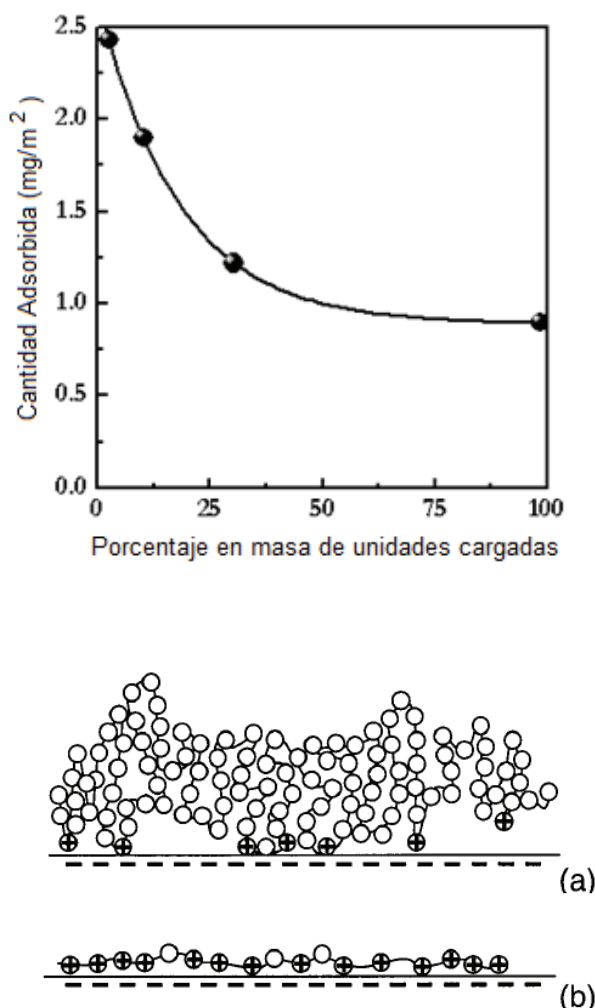


Figura 1. 7: Dependencia de la cantidad de material adsorbido con la densidad de carga de las cadenas poliméricas, expresada como el porcentaje en peso de las unidades cargadas, para la adsorción de AM-MAPTAC sobre superficies de mica (panel superior). Esquema de la estructura de capas de polímero adsorbidas (panel inferior) de baja densidad de carga (a) y baja densidad de carga de las cadenas poliméricas (b). Esquema adaptado de la referencia 81.

Hay que mencionar, que la superficie del cabello dañado está asociada a un aumento de la carga negativa en las fibras capilares. Esto provoca que la densidad de carga del polímero desempeñe un papel fundamental en el correcto diseño y mecanismo de actuación de la mayoría de las formulaciones cosméticas. La composición de la mayoría de los champús y acondicionadores se basa en polímeros cargados positivamente con una densidad de carga en el intervalo de $2\text{-}5 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$.⁸⁵ La alta densidad de carga de los polímeros favorece su adsorción sobre las fibras. Sin embargo, la máxima densidad de carga del polímero está limitada por el umbral de inestabilidad de las formulaciones.⁸⁶ Cuando se estudia la adsorción de los polisacáridos, la absorción sobre las fibras que conforman el cabello es 50 veces mayor para polímeros con cargas en su cadena que para aquellos no cargados.⁸⁷

1.6.2.2 Concentración de la disolución

Como ocurre con los tensioactivos,⁶⁹ la adsorción aumenta con la concentración de polímero hasta alcanzar una meseta más allá de la cual la concentración tiene un efecto muy reducido sobre la cantidad de material adsorbido sobre la superficie. En este contexto, la elección de la concentración adecuada de polímero es crítica para el mecanismo de acción de la formulación cosmética. De este modo, la concentración mínima dependerá enormemente de la solubilidad del material y su densidad de carga. En otras palabras, la concentración del polímero determina la cantidad de material adsorbida.⁸⁸

En la interacción de una disolución polimérica diluida con una superficie, las cadenas del polímero podrán interaccionar con la superficie por multitud de sitios de unión. Esto no puede ocurrir en el caso de disoluciones concentradas, en las que hay una fuerte competición entre las cadenas poliméricas por los sitios de adsorción, esto provoca que las capas adsorbidas presenten largos segmentos sobresaliendo hacia la disolución. En la Figura 1. 8.(a) se muestra el efecto de la concentración sobre la cantidad de material adsorbido de dos polielectrolitos distintos: *Merquat 100* o *PDADMAC* y *Hidroxiethyl celulosa cuaternizada* o *JR400* a 25°C y pH 6. Los resultados experimentales mostrados en la Figura 1. 8. (a) que pueden ser descritos mediante la isoterma de Freundlich. En el caso del *Polyquaternarium-10*, se ha observado que la adsorción por el cabello aumenta considerablemente al pasar de una concentración del 0.01% en peso a 1%,⁸⁷ siendo la capa depositada sobre el cabello más compacta para las concentraciones más altas. En la Figura 1. 8. (b) se muestra la isoterma de adsorción sobre una superficie con carga negativa de cadenas de PAH con peso molecular 1kDa a 25°C desde una disolución utilizando agua pura como disolvente. En este caso los datos experimentales pueden ser descritos usando una isoterma tipo Langmuir.

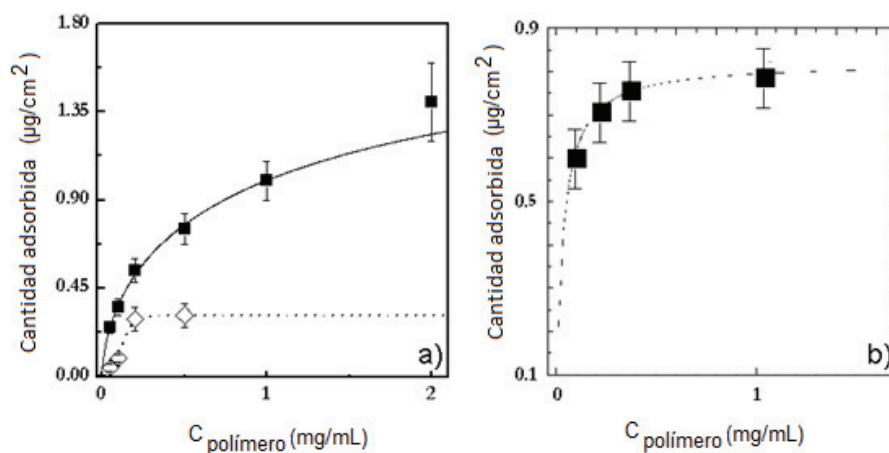


Figura 1. 8: (a) Isoterma experimental obtenida mediante D-QCM (símbolos) y ajuste a una isoterma tipo de Freundlich (línea) para capas de JR400 (■ y —) y Merquat 100 (◇ y). adaptado de la referencia 16. (b) Isoterma experimental obtenida mediante D-QCM (símbolos) y ajuste a una isoterma tipo Langmuir (línea) para capas de PAH (■ y ---).

1.6.2.3 Efecto de la calidad del disolvente, fuerza iónica, pH y temperatura

El agua es el componente fundamental de las formulaciones cosméticas. Sin embargo, el correcto mecanismo de acción de la mayoría de los productos cosméticos requiere que se alcancen características específicas que hacen necesaria la modificación de la naturaleza del disolvente. Las características del disolvente utilizado son de trascendental importancia puesto que su polaridad afecta a las interacciones polímero-disolvente y como consecuencia conduce a modificaciones de la conformación de las cadenas en disolución.

La mayoría de los productos de tratamiento capilar tales como sprays, mousses, geles de modelados, acondicionadores sin aclarado o fijadores para el peinado recurren al uso co-solventes para mejorar la solubilidad (o dispersión) de los ingredientes insolubles en agua (generalmente electrolitos débiles o ingredientes no polares como derivados de la celulosa). En la mayoría de los productos comerciales se incluye al menos un disolvente orgánico aceptado cosméticamente como podría ser el caso del alcohol etílico, isopropílico, benzoico, fenilético, propilenglicol, glicerol, 1,4-butanediol y sus mezclas.⁸⁹ Los co-solventes contribuyen a homogeneizar la distribución de los diferentes componentes de las formulaciones durante su aplicación. Estos co-solventes normalmente se incluyen en una cantidad que puede alcanzar hasta el 20% de la masa total de la formulación,⁸⁹ lo que refleja la suma importancia que presenta el entendimiento del impacto de la calidad del disolvente en la adsorción de los polímeros de interés cosmético. Los co-solventes modifican las interacciones que tienen lugar durante el proceso de adsorción. Por ejemplo, una reducción de la polaridad del disolvente reduce el impacto de las interacciones electrostáticas de forma que las fuerzas de dispersión y los enlaces de hidrógeno adquieren una mayor importancia.^{90, 91} Además, los co-solventes ayudan a controlar y modificar la estabilidad y las propiedades (viscosidad, propiedades lubricantes) de las formulaciones cosméticas, que también afectan a la adsorción del polímero sobre la superficie sólida.

Distintos estudios han señalado que en el caso de las disoluciones de polielectrolitos, como PDADMAC en agua-etanol, el espesor de la capa adsorbida aumenta con el contenido en etanol.⁹² Este efecto se relaciona con el descenso en la calidad del disolvente. Se han observado efectos similares al añadir otros disolventes de menor interés práctico en cosmética como podrían ser cloroformo o formaldehído.^{90, 91}

En cuanto a la fuerza iónica (I), también modifica la calidad del disolvente y controla la densidad de carga de las cadenas de polielectrolito. De forma general, un aumento en la fuerza iónica conlleva a conformaciones más ovilladas para las cadenas, lo que conduce a un aumento del espesor de la capa adsorbida aumenta. Sin embargo, existe un límite de I más allá del cual el espesor se mantiene constante o incluso disminuye al llegar al límite en que las interacciones electrostáticas se hacen despreciables, lo que puede prevenir la adsorción bajo ciertas condiciones.⁹³ Por tanto, se pueden definir dos regímenes de adsorción en función de la fuerza iónica: régimen de adsorción aumentada por apantallamiento y régimen de adsorción reducido por apantallamiento.⁹⁴ Se puede decir que la adición de sal a las disoluciones de polielectrolitos tiene un efecto de reducción de la densidad de carga efectiva de la cadena. En general, se puede asumir que las cadenas adsorbidas a alta I están unidas más débilmente a la superficie por su menor número de puntos de contacto, siendo por otro lado las interacciones electrostáticas atractivas más débiles. La mayoría de los champús y acondicionadores contienen sales inertes, principalmente NaCl, en un intervalo de concentraciones entre 0.5 y 2% en peso (100-500mM). El principal objetivo de la adición de sales inertes a las formulaciones cosméticas es

aumentar las interacciones hidrofóbicas en las cadenas poliméricas, favoreciendo así la separación de fases, formación de coacervatos y la adsorción del polímero a la superficie del pelo. De hecho, esta adsorción favorecida de los polímeros dificulta en gran medida la eliminación del polímero adsorbido sobre la superficie del cabello durante los procesos de aclarado, esto permite proporcionar al pelo propiedades de lubricación relacionadas con suavidad y manejabilidad. Además, la película de polímero que permanece sobre el cabello provoca un descenso en la repulsión entre las fibras, confiriendo de este modo un efecto antiestático a la capa adsorbida.⁹⁵

El pH provoca un efecto similar al discutido para I, dado que modifica el equilibrio iónico de las cadenas y la superficie.^{96, 97} Como consecuencia el pH también cambia la solubilidad de los polielectrolitos en agua. Los champús se preparan habitualmente a un pH cercano a 5.5. El uso en cosmética de un pH ligeramente ácido está relacionado con una acción antibacteriana, ya que las bacterias necesitan pH alcalino para crecer. Cabe mencionar que las formulaciones cosméticas para aplicaciones más precisas dependen fuertemente del pH.

La temperatura también controla la calidad del disolvente incluso de forma más marcada que I o pH. Sin embargo, a pesar de que puede tener un efecto más crítico sobre el correcto funcionamiento de los productos cosméticos, el impacto de la temperatura sobre los procesos de adsorción de polímeros ha sido mucho menos estudiado que el efecto de otras variables.⁷⁸ Para los polímeros del grupo de los *Merquat* se ha observado un importante aumento en la adsorción sobre el cabello al aumentar la temperatura desde 22 a 40°C (la adsorción después de 30 minutos de *Merquat 100* fue 1.84 y 2.36 µg polímero/mg cabello a 22°C y 40° C, mientras que para *Merquat 550* la adsorción fue 7.28 y 9.25 µg polímero/mg cabello a 22°C y 40° C, respectivamente).³⁵ Cabe mencionar que la temperatura puede provocar un aumento en la adsorción de los polímeros en las formulaciones cosméticas cuando los polímeros son solubles en las condiciones ambiente y se produce una separación de fases en las condiciones de utilización como consecuencia de la existencia de una transición debido a que se atraviesa la temperatura crítica mínima de solubilización.⁹⁸

1.6.2.4 Efecto del electrolito de soporte

El tipo de electrolito utilizado para fijar I modifica significativamente la cantidad de polímero adsorbido y las propiedades de la película creada (hidratación, capacidad de hincharse, propiedades tribológicas).⁹⁹ En general, el cambio en la naturaleza de los cationes tiene un efecto despreciable en la adsorción.¹⁰⁰ Sin embargo la naturaleza de los aniones es crítica en la adsorción de los polielectrolitos y su efecto queda regido por la serie de Hofmeister.^{101, 102} Salomäki et al.¹⁰² demostraron que el espesor de las capas adsorbidas decrecen de acuerdo con el siguiente orden de aniones: $\text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{BrO}_3^- > \text{HCOO}^- > \text{F}^-$. Las modificaciones inducidas por los aniones se relacionan con la capacidad de unión de los contraiones a las cadenas del polielectrolito, lo que produce alteraciones en el nivel de hidratación y por lo tanto en el tamaño de las cadenas. Los contraiones que se unen débilmente a las cadenas de polímero incrementan el grado de hidratación de las cadenas poliméricas que adoptan una conformación más ovillada aumentando el espesor y la irregularidad de las capas mediante la adsorción de cadenas poliméricas a un bajo número de sitios de unión. Como cabe esperar, el efecto de los contraiones se puede ajustar modificando la polaridad del disolvente.¹⁰³

En general el papel de las sales iónicas en formulaciones cosméticas es principalmente actuar como espesante o para incrementar la viscosidad de dichas formulaciones, estando el NaCl presente en la mayoría de los champús y acondicionadores. NH_4Cl también se utiliza con funciones similares a NaCl. Hay que mencionar que la mayoría en de las formulaciones cosméticas se prefiere NaCl por incrementar la viscosidad de las formulaciones, mientras que NH_4Cl es utilizado principalmente como espesante.¹⁰⁴ Por otra parte las sales de ácido cítrico se pueden encontrar en algunas formulaciones cosméticas. A pesar de su reconocida función en el control de los procesos de adsorción, el comportamiento de las sales inorgánicas ha sido poco estudiado, siendo utilizados en la mayoría de los casos los cloruro de tipo alcalino.³⁴

1.6.2.5 Densidad de carga en la superficie

La densidad de carga en la superficie, tiene un efecto significativo en la adsorción puesto que controla la magnitud de las interacciones que tienen lugar entre la cadena polimérica y la superficie.^{15, 94} Recientemente, Guzmán et al¹⁵ estudiaron el efecto de la densidad de carga del sustrato en el proceso de adsorción y las propiedades de la capa adsorbida tanto de polielectrolitos como de polímeros neutros. Se ha demostrado que aunque las superficies presenten una densidad de carga superficial similar, si su naturaleza química es diferente, pueden conducir a distinto grado de adsorción para un polímero dado como consecuencia de la existencia de interacciones específicas, mediadas por la naturaleza química tanto del polímero como de la superficie, tales como enlaces de hidrógeno o interacciones de Van der Waals. Este aspecto es primordial en el diseño de productos cosméticos debido a la bien conocida heterogeneidad de la superficie del cabello y las diferencias de carga superficial del cabello dañado lo que puede provocar la aparición de distintos mecanismos de interacción.^{105, 106}

En general el efecto de la densidad de carga de la superficie está principalmente relacionado con la cantidad de material necesario para alcanzar la neutralización de la superficie.^{53, 94, 107} Sin embargo, está bien establecido que la adsorción de polímeros cargados sobre superficies sólidas no lleva a una neutralización de carga, sino a una inversión de carga. Esto significa que la adsorción del material ocurre hasta que se alcanza cierto nivel de sobrecompensación de carga sobre la superficie debida a la adsorción de la capa polimérica.^{53, 108, 109} En la mayoría de los casos, las capas de polielectrolito adsorbidas presentan la misma carga pero de carga opuesta a la de los sustratos.⁷⁷ Este fenómeno no ocurre en el caso de polielectrolitos poco cargados.¹¹⁰ Al contrario que el fenómeno de inversión de carga de naturaleza contraintuitiva, esto se puede racionalizar fácilmente considerando la heterogeneidad lateral de las cadenas del polielectrolito. La máxima adsorción sobre la superficie está limitada por el entorno de las colas y bucles de las capas adsorbidas, estando limitada la neutralización de carga.⁷ Además, la existencia de interacciones atractivas no electrostáticas como enlaces de hidrógeno o fuerzas de van der Waals, puede contribuir a la adsorción sin afectar a la adsorción electrostática produciendo un aumento de adsorción alterando el equilibrio de la compensación.

Para polímeros neutros, las interacciones electrostáticas obviamente no son la fuerza que dirige el proceso de adsorción. En este caso, la adsorción viene determinada por interacciones de naturaleza específica entre las cadenas poliméricas y la superficie.¹⁵ En la Figura 1. 9 se muestra el efecto de la densidad de carga de la superficie en la adsorción del polímero catiónico *JR400* y un *PEG* de naturaleza neutra. Los resultados muestran que la cantidad de polielectrolito adsorbida aumenta con la densidad de

carga de la superficie, mientras que el efecto de la densidad de carga es muy pequeño para el caso de la adsorción del polímero neutro.

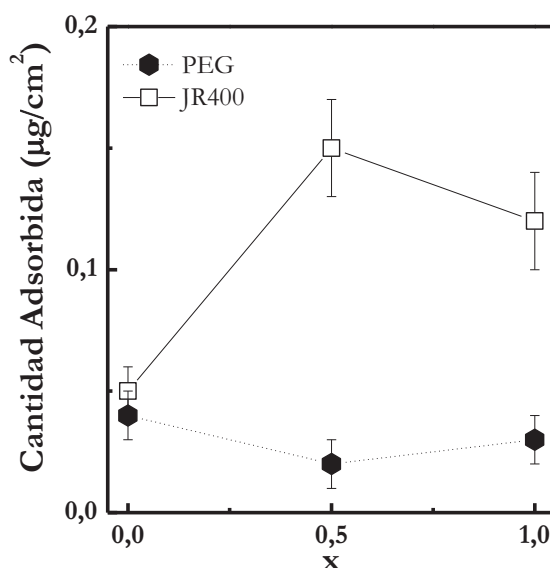


Figura 1. 9: Cantidad de material adsorbido sobre superficies con diferente densidad de carga obtenida mediante D-QCM para un polielectrolito y polímero neutro. x es la densidad de carga expresada como porcentaje de tiol cargado en la superficie. Figura adaptada de la referencia 15.

1.6.2.6 Efecto de las contribuciones no electrostáticas sobre la adsorción

Las variables que han sido descritas anteriormente están relacionadas principalmente con las contribuciones electrostáticas del proceso de adsorción. Sin embargo, para comprender totalmente el proceso de adsorción de polímeros sobre superficies sólidas es necesario considerar la existencia de contribuciones no electrostáticas como pueden ser las fuerzas de dispersión, la solvatación y fuerzas e interacciones hidrofóbicas. Estas interacciones específicas son responsables de la distinta afinidad de los polímeros sobre superficies sólidas de diferente naturaleza química, y por tanto de la distinta adsorción, incluso cuando las superficies puedan presentar la misma densidad de carga.¹⁵ Estas interacciones también permiten explicar la adsorción de polímeros tales como PEG,¹⁵ poli(vinilpirrolidona) (PVP)¹⁵ y acrilamidas neutras¹¹¹ sobre superficies de sílice cargadas negativamente. La adsorción de ese tipo de polímeros está gobernada por enlaces de hidrógeno entre los grupos silanol no disociados de la superficie y los grupos polares de las cadenas poliméricas.¹ Pese a que estas interacciones parecen importantes para polímeros neutros sobre superficies sólidas, el aumento de entropía asociado a la liberación de agua de la superficie como resultado de la adsorción del polímero puede convertirse en una fuerza impulsora esencial para la adsorción de este tipo de polímeros.¹¹²

1.6.3 Superficies modelo para el estudio de la adsorción en cosmética

Realizar un estudio cuantitativo de los procesos de adsorción de polímeros de interés cosmético directamente sobre cabellos o tejidos humanos es relativamente difícil, por lo que la definición de superficies modelos utilizadas para simular la superficie del cabello o la piel se ha convertido en un punto crítico. Estas superficies presentan una extraordinaria complejidad desde el punto de vista biológico.^{113, 114} A pesar de la riqueza biológica de las superficies reales, es posible considerar que el parámetro principal que domina la adsorción es la naturaleza de la carga superficial y las interacciones entre los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos.⁹ El uso de superficies modelo para el estudio de formulaciones cosméticas juega un papel fundamental en la comprensión de las bases físico-químicas de la adsorción de polímeros de interés cosmético.^{15, 16}

La mayoría de las superficies modelo actuales utilizadas para simular fibras de cabello, deben reproducir las principales características de las fibras, siendo su carga negativa y su hidrofobicidad o hidrofiliidad, esta última extremadamente dependiente de la naturaleza del cabello (nativa u oxidada respectivamente), posiblemente los aspectos más relevantes a imitar.¹⁰⁶ Sin embargo, representaciones más fieles necesitarían lípidos y grupos químicos que se aproximen con la estructura de la queratina presente en la superficie de las fibras capilares.⁹ Además se deberían incluir componentes que permitirían simular las propiedades mecánicas, principalmente la elasticidad de las fibras, haciendo aún más complicado el diseño de modelos que reproduzcan fielmente los diferentes aspectos presentes en cabellos reales. Por otro lado, las alteraciones de las propiedades reológicas de las fibras capilares inducidas por los tratamientos cosméticos están fuertemente relacionadas con la naturaleza del cabello.

El uso de superficies modelo para estudiar la interacción de las fibras capilares con las formulaciones cosméticas permite estudiar las características físico-químicas que ocurren en los sistemas reales. Sin embargo se pierden muchos aspectos al usar estas aproximaciones haciendo necesario el desarrollo de modelos más detallados en el futuro.¹¹⁵⁻¹¹⁷

Las superficies modelo más utilizadas son superficies similares a las utilizadas en la mayoría de los estudios de adsorción de polímeros y tensioactivos sobre superficies sólidas,¹¹⁸ como son oro,¹⁷ sílice¹¹⁹ o mica.¹²⁰ El uso de sustratos sólidos siempre requiere algún tratamiento previo de la superficie. Estos tratamientos dependen de la naturaleza química de cada superficie y generalmente incluyen un tratamiento de limpieza seguido de algún tratamiento físico o químico.

En la mayoría de los estudios de adsorción, se utilizan superficies cargadas negativamente como modelo. Entre ellas las más adecuadas para simular la superficie de la cutícula son las recubiertas con una capa de tiol debido a que el modelo más aceptado para la superficie del cabello considera la existencia de una gran cantidad de cisteína en la región externa.¹⁰ Esto es fácil de simular cubriendo la superficie de moléculas de tiol, aunque dichos modelos son bastante limitados dado que no se tiene en cuenta la heterogeneidad química y estructural que se encuentra en los sistemas reales.

Generalmente los sustratos se limpian con disolución piraña durante treinta minutos y son aclarados con agua pura. Este proceso también activa las superficies de sílice creando una superficie cargada sin necesidad de tratamientos químicos adicionales, puesto que se crea una capa de óxido de silicio cargada negativamente. Una excepción a este proceso es la mica cuyo tratamiento previo consiste simplemente en exfoliar las láminas. Aunque estos sustratos presentan una superficie cargada

negativamente tras el tratamiento, su estructura química es muy diferente de la correspondiente a la cutícula del cabello.

Las superficies de oro presentan una ventaja por la facilidad que presentan para ser funcionalizados consiguiendo una mayor similitud química a lo que se encuentra en la cutícula. En el caso del oro, se puede obtener un sistema similar por la adsorción de una película de proteína simplemente reduciendo los puentes disulfuro de la proteína, lo que generaría grupos tiol que podrían formar un enlace covalente con el sustrato de oro. Una opción más simple es utilizar un compuesto de tiol que forme una monocapa autoensamblada (SAMs) sobre el oro dejando expuesta una superficie hidrocarbonada. De un modo similar, los ácidos ω -mercapto alcanoicos dan superficies cargadas. Por tanto, mezclas de tiol y ácidos ω -mercapto alcanoicos se pueden ajustar para ajustar la densidad de carga del sustrato modelo.¹⁵ Este método de funcionalización es de especial importancia para simular la superficie del cabello, dado que su densidad de carga y heterogeneidad química dependen estrechamente del tipo de cabello. Además, la superficie del cabello está especialmente cargada negativamente en cabello dañado.¹²¹ Este hecho sostiene el uso de superficies cargadas negativamente como superficies modelo en los estudios de adsorción de componentes de formulaciones cosméticas.

Las medidas electrocinéticas permiten evaluar los cambios inducidos por la adsorción del polímero en la carga superficial.¹²² El método más utilizado es el potencial ζ sobre partículas coloidales con la misma naturaleza y funcionalización superficial que las superficies planas usadas como modelo. En la Tabla 1. 2 se recogen los valores de potencial ζ de superficies utilizadas habitualmente en este tipo de estudios.

Tabla 1. 2: Valores de potencial ζ de superficies modelo típicamente utilizadas para estudiar la adsorción de polímeros con aplicaciones cosméticas.

Superficies de oro modificadas con tiol	
Relación Tiol cargado/Tiol sin carga	Potencial ζ /mV
1:0	-39 \pm 5
1:1	-26 \pm 3
0:1	0
Superficies de SiO ₂	
Potencial ζ /mV	-42 \pm 3

Las medidas de potencial ζ del cabello han mostrado valores entre -16 y -30mV. Este valor nos permite considerar el uso de los sistemas ya mencionados como modelo en el estudio de la adsorción de los componentes de formulaciones cosméticas sobre las fibras capilares.^{35, 123} El uso de modelos de superficies con distintos grados de carga permite analizar el efecto del proceso de acondicionado sobre

superficies capilares dañadas. La carga de la superficie del cabello también ha sido evaluada mediante el uso de una sonda Kelvin. De estos experimentos se han obtenido valores de carga en el rango 0.4-1.3.^{106, 124} Las diferencias de carga encontradas entre ambos experimentos se han asociado a las diferencias en las magnitudes físicas medidas.^{76, 77}

1.6.4 Métodos para el Estudio cuantitativo del proceso de adsorción

Para la descripción de la compleja fenomenología asociada a la interacción de los componentes de los productos cosméticos con la piel y el cabello se requiere un detallado análisis de los diferentes aspectos implicados en este proceso. La descripción cuantitativa del proceso de adsorción y de las propiedades de las películas adsorbidas sobre superficies reales es extremadamente difícil debido a la complejidad biológica de los sustratos. El uso de sistemas modelo permite obtener una información importante mediante el uso de técnicas de caracterización de superficies e interfaces. Los resultados obtenidos mediante este tipo de aproximaciones se pueden utilizar para mejorar el conocimiento de los principios bases fundamentales que rigen la función de los productos cosméticos en las condiciones reales de uso.^{15, 16}

El análisis cuantitativo de la adsorción de polímero sobre superficies modelo puede ser llevado a cabo mediante el uso de un amplio número de técnicas que permiten monitorizar la cantidad adsorbida, las propiedades mecánicas de las películas o el agua que contienen.¹²⁵ En general, los datos obtenidos de las diferentes técnicas permiten obtener complementaria. La cinética de adsorción sobre superficies sólidas se puede seguir mediante el uso de la microbalanza de cristal de cuarzo disipativa (D-QCM) y elipsometría.¹²⁶ El uso de estas técnicas se detallará en el *Capítulo 2* desde el punto de vista teórico y en el *Capítulo 3* desde el punto de vista de su aplicación a experimentos reales. Las técnicas de reflectividad como la reflexión de neutrones y rayos X pueden contribuir significativamente a profundizar en el conocimiento del proceso de adsorción de polímeros sobre superficies modelo.^{127, 128} Mediante estas técnicas se puede obtener información sobre la distribución de los segmentos poliméricos en las capas adsorbidas, así como del espesor y contenido en agua de las mismas.

Las técnicas mencionadas son las más utilizadas para estudiar la adsorción de los polielectrolitos sobre superficies modelo. Mediante la resonancia de plasmón de superficie (SPR)¹²⁹ y la espectroscopía de dispersión de luz por guía de onda (OWLS)¹³⁰ se han caracterizado tanto la cinética de adsorción como la cantidad de material adsorbida en las películas formadas. También se han utilizado diferentes técnicas espectroscópicas (infrarrojo, UV-visible, Fluorescencia) para determinar aspectos estructurales adicionales,¹³⁰ la técnica de fuerza superficial (SFA) ha sido utilizado para evaluar las propiedades tribológicas de superficies recubiertas.¹³¹ La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se puede utilizar para analizar la composición de la capa adsorbida. En este contexto, Lee et al.¹³² utilizaron XPS para entender los diferentes aspectos asociados al efecto de los tratamientos cosméticos sobre cabellos de diferente naturaleza.

Adicionalmente, la microscopía de fuerzas atómica (AFM) proporciona una información imprescindible sobre la morfología de las capas poliméricas,⁸¹ sus interacciones y sus propiedades de lubricación, así como el efecto del tratamiento cosmético sobre las superficies del cabello y la piel.⁹ El uso del AFM en lugar de la microscopía electrónica, está relacionado con el hecho de que el AFM no requiere ningún tratamiento previo de la muestra. De este modo se eliminan posibles daños a la muestra

asociado al proceso de preparación como en otras técnicas de microscopía electrónica.^{133, 134} La combinación de AFM con espectroscopia de infrarrojo se ha utilizado para el estudio de la penetración de los diferentes componentes de las formulaciones cosméticas a través de la cutícula.¹³⁵

En general, para aplicaciones cosméticas, se pueden realizar distintos estudios más allá de las típicas imágenes de AFM que permiten estudiar directamente el efecto del ambiente externo en la superficie capilar así como las modificaciones de la superficie debidas a la adsorción de las formulaciones cosméticas.⁹ Sin embargo, más importante que estos aspectos es la evaluación de la superficie y por debajo de esta de diferentes materiales.

El AFM se puede utilizar para determinar las propiedades de fricción de las superficies con especial interés en las propiedades de fricción del pelo en el caso de las aplicaciones cosméticas. En este tipo de experimentos, el cantiléver está en contacto con la muestra durante todo el proceso de barrido. Durante el barrido, se evalúa la fuerza de la interacción entre el cantiléver y la muestra lo que permite evaluar las propiedades de fricción de la superficie. En las superficies del cabello, este método ha permitido evaluar las diferentes propiedades de fricción de cabellos de distinta naturaleza.^{9, 106, 124} Este método ha mostrado que la degradación de la capa de 18-MEA en la superficie del cabello se encuentra asociada al aumento de la fricción.²¹ En general, la degradación de la superficie capilar está asociada al aumento de la fricción.^{106, 124, 136}

También es importante destacar la aplicación del AFM para realizar espectroscopia de fuerza, dado su interés cosmético. De este modo se pueden evaluar las propiedades de adhesión del pelo. La información obtenida de las curvas fuerza-distancia por la interacción de una sonda con diferentes superficies da una importante información relacionada con la alteración de la estructura en la superficie. Este método ha sido aplicado para analizar las modificaciones en la capa de 18-MEA sobre la superficie del cabello que permite distinguir entre pelo sano y enfermo debido a las diferencias encontradas en sus curvas de adhesión. La precisión de estos experimentos es del orden de un nano-Newton.²¹ Además, la nanoindentación mediante AFM puede contribuir al entendimiento de las propiedades del cabello y la actuación de las formulaciones cosméticas.¹³⁷

1.6.4.1 Antecedentes

En esta *Sección* se recogen los resultados más relevantes de los distintos aspectos que afectan o caracterizan la adsorción de las capas poliméricas.

1.6.4.1.1 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción de los polímeros sobre superficies sólidas es de gran importancia en el desarrollo de formulaciones cosméticas con propiedades adecuadas al uso, dado que los polímeros se aplican durante un tiempo relativamente corto y el proceso de adsorción de un cierto podría requerir tiempos mayores que los que transcurren entre la aplicación de los champús y acondicionadores, y el aclarado. Esto hace necesario maximizar la cantidad de polímero hidratado adsorbido en una escala de tiempo cercana al tiempo de aplicación real del producto. Una mayor cantidad adsorbida en el equilibrio de un polímero frente a otro no corresponde necesariamente a una mayor cantidad adsorbida

en el tiempo de aplicación real del producto.^{11, 12} Los experimentos hasta tiempos de equilibrio permiten estudiar las cinéticas de adsorción de polímeros sobre superficies en términos de adsorción del material.⁹⁴

La cinética de adsorción está controlada por un equilibrio complejo de distintas fuerzas tales como las interacciones polímero-polímero, polímero-disolvente y polímero-superficie, la pérdida de entropía debida a la pérdida de conformación de las cadenas poliméricas al acercarse a la superficie sólida y la liberación de contraiones.⁵ A pesar de los estudios teóricos sobre este tema,^{4, 5, 138} no es fácil estudiar con detalle experimentalmente la cinética del proceso especialmente a tiempos muy cortos. Describir estas cinéticas de adsorción es difícil ya que depende estrechamente del tipo de polímero y de las condiciones de adsorción.^{112, 139}

En general, la cinética de adsorción muestra en la primera parte una alta velocidad de adsorción y luego decrece hasta alcanzar un estado estacionario. El proceso de adsorción transcurre generalmente en distintas etapas.^{4, 5} La primera se relaciona con el transporte de masa hacia la superficie que queda determinado por convección y/o difusión según las condiciones experimentales. La segunda viene determinada por la unión del polímero a la superficie, la cual puede estar limitada debido a la existencia de barreras de adsorción de naturaleza estérica o electrostática. La existencia de estas barreras afecta a la unión y reorganización de las moléculas de polímero en la interfase. Finalmente, la tercera etapa se corresponde a la reconfiguración de las moléculas adsorbidas que pasan de una configuración ovillada a una estructura tren-bucle-cola (“train-loop-tail”).^{4, 140, 141} Esta reorganización maximiza los contactos entre las cadenas poliméricas y la superficie, y tiene lugar en escalas de tiempo mucho mayores que aquellas asociadas a la acumulación de masa inicial.^{142, 143} Este modelo en tres pasos es similar al descrito por Linse y Källrot a partir de simulaciones de dinámica Browniana⁴ para polímeros neutros. Sin embargo, en la mayoría de los casos, las escalas de tiempo de estos pasos solapan haciendo difícil separar las tres etapas experimentalmente.¹⁶ En general los experimentos muestran un proceso bimodal que puede ser interpretado siguiendo el modelo propuesto por Raposo et al.^{144, 145} Este modelo será discutido en detalle en la base de los resultados experimentales en el *Capítulo 3*.

En general, el efecto de la fuerza iónica, la concentración del polímero o el tamaño molecular pueden explicarse considerando la existencia de segmentos del polímero en la capa adsorbida sobresaliendo hacia la fase acuosa. Esto permite a las cadenas poliméricas interactuar con las posiciones libres de la superficie durante la etapa de reorganización, incrementando la tasa de reorganización. La tendencia general observada en los resultados experimentales está de acuerdo cualitativamente con las predicciones teóricas de Cohen-Stuart.⁵⁴

También es importante discutir el efecto de la densidad de carga en la adsorción de polímeros de la misma familia, como los polímeros *Merquat*. El descenso de la carga superficial de los polímeros reduce el tiempo de adsorción total.¹⁶ Este efecto se puede explicar teniendo en cuenta el reducido número de segmentos sobresaliendo hacia la disolución que pueden por tanto unirse a la superficie en la etapa de reorganización. Por otro lado, la presencia en las cadenas poliméricas de bloques que no interaccionan con la superficie puede introducir una contribución de impedimento estérico que ralentiza la etapa de reorganización y por tanto la cinética de adsorción.

1.6.4.1.2 Reversibilidad del proceso de adsorción

En general, el proceso de adsorción de los polímeros sobre un sustrato sólido se puede considerar como casi irreversible, al menos en las escalas de tiempo de interés práctico.^{1, 94} En parte, esto se debe a la termodinámica del proceso de adsorción del polímero, más específicamente a la liberación de los contraiones del polímero y de la superficie a la disolución. Como resultado, de dicho fenómeno la entropía del sistema aumenta considerablemente, lo que conduce a una reducción en la energía libre del sistema. Además, para que una cadena se desorba, todos los segmentos poliméricos se deberían liberar simultáneamente de la superficie. Sin embargo, durante dicho proceso sería posible que algunos de los segmentos no unidos a la superficie se adsorban, lo que conduce a que la cinética de desorción se extremadamente lentas.⁸⁰ Esta cuasi-irreversibilidad del proceso de adsorción se muestra en la Figura 1. 10 donde la cantidad adsorbida permanece casi constante tras el aclarado con el disolvente. De hecho, la aparente mínima desorción observada tras el aclarado se debe a la desorción de las cadenas que no estaban unidas directamente al sustrato sino adsorbidas sobre otras cadenas poliméricas.

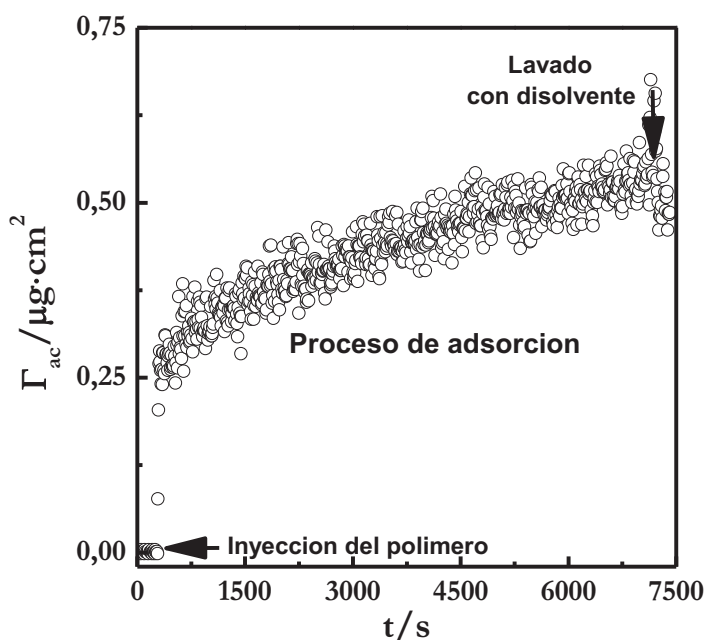


Figura 1. 10: Cinética de adsorción y aclarado para una capa de Jaguar C13S layer ($c \sim 0.4$ mg/mL, $c\text{NaCl} \sim 0.1$ M). Nótese la ausencia de desorción evidente tras el aclarado, sugiriendo la cuasi-irreversibilidad del proceso de adsorción en capas de polielectrolito.

Samoshina et al.⁸⁰ sugirieron que esta cuasi-irreversibilidad de la adsorción de polímeros sobre superficies sólidas era una mera consecuencia de una respuesta lenta de las capas a estímulos externos, que podría estar relacionado con un complejo equilibrio entre diferentes barreras (estérica y cinéticas). En contraste con el comportamiento de los polielectrolitos, las capas de proteínas adsorbidas presentan un comportamiento más complejo y el estudio de la reversibilidad de su adsorción requiere la

consideración de algunos efectos inducidos por transiciones conformacionales asociadas al proceso de adsorción.¹⁴⁶

Cabe mencionar que se ha observado una solubilización parcial de los polielectrolitos adsorbidos bajo ciertas condiciones,⁷ por ejemplo cuando se consideran polielectrolitos de bajo peso molecular (menor que 10kDa).^{147, 148} Por otro lado, para polímeros de alto peso molecular, se ha observado el fenómeno de desorción inducido por cambios en las condiciones del disolvente.^{147, 149, 150}

La situación observada en superficies modelo relacionada con la baja reversibilidad de la adsorción de los polímeros, está de acuerdo con los resultados encontrados para la unión a superficies capilares. Faucher et al.¹¹ y Hannah et al.¹⁵¹ pusieron de manifiesto que la desorción de los polímeros *JR* tras el lavado con agua es muy lento, y durante los primeros 30 minutos la desorción fue inferior al 15% en masa de la cantidad de polímero total adsorbida. Cuando un tensioactivo como el dodecil sulfato sódico (SDS) es utilizado como disolución limpiadora, la desorción aumenta hasta el 50% en masa en el primer minuto, siendo mayor del 70% tras 30 minutos de tratamiento. Sin embargo, siempre queda una pequeña cantidad de cadenas unidas de forma cuasi-irreversible sobre la superficie del cabello.¹⁵¹ Para aumentar el grado de desorción, se pueden añadir sales multivalentes a la disolución de lavado para aumentar la extracción del polímero.¹¹

1.6.4.1.3 Cantidad adsorbida y estructura de la capa adsorbida

La cantidad adsorbida y la estructura de las capas se encuentran principalmente determinadas por las interacciones polímero-polímero, polímero-superficie y polímero-disolución, que como ya se ha discutido dependen fuertemente de las condiciones de la disolución. En general, la cantidad adsorbida y la estructura de las capas dependen fuertemente de la proporción de los diferentes tipos de segmentos presentes en las cadenas poliméricas adsorbidas. Siguiendo la descripción de Jenkel y Rumbach¹⁵² existen tres tipos de segmentos (Figura 1. 11): trenes, bucles y colas, conocidos en la literatura como “train-loop-tail”.

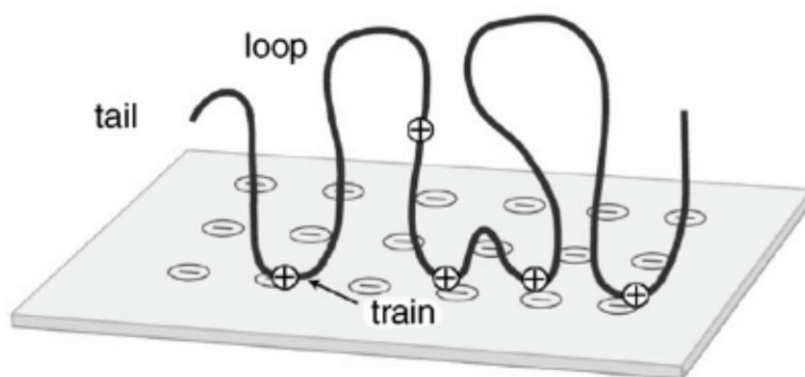


Figura 1. 11: Representación esquemática de parte de una cadena de polielectrolito adsorbida sobre una superficie de carga opuesta adaptada de la referencia 94.

La tendencia de los polielectrolitos a adsorberse formando capas ordenadas o desordenadas depende del equilibrio entre los diversos tipos de interacciones presentes en el sistema. Considerando una adsorción controlada exclusivamente por interacciones electrostáticas, la modificación de los parámetros de la disolución solo afectará a la carga efectiva de las cadenas, lo que permite ajustar la cantidad adsorbida y la estructura de las capas.^{16, 76, 77} Generalmente, se espera que el aumento en la carga efectiva de las cadenas del polímero lleve a una formación de capas planas con una baja densidad de material adsorbida. Esto es una consecuencia del hecho de que la adsorción controlada electrostáticamente esta autolimitada por la repulsión entre las cadenas. Además, la repulsión electrostática favorece la adsorción como cadenas aisladas. El apantallamiento de las interacciones repulsivas lleva a la formación de capas de polielectrolito con estructura más difusa, donde existe un mayor número de segmentos sobresaliendo hacia la fase externa. Además, el apantallamiento de las interacciones repulsivas aumenta hasta un valor límite de cantidad adsorbida. De forma semejante, el cambio en la arquitectura del polímero al combinar bloques de distinta densidad de carga, tiene un efecto similar en la cantidad de polímero adsorbido y la estructura de la capa formada. Plunkett et al.¹⁵³ mostraron que la adsorción de AM-MAPTAC sobre sílice lleva a la formación de películas planas con una menor cantidad adsorbida cuando la relación MAPTAC/AM aumenta, es decir, cuando aumenta la densidad de carga de las cadenas.

Se pueden inducir alteraciones similares a la adsorción de la capa cambiando la concentración polimérica. Al aumentar la concentración de la disolución, se aumenta el número de grupos que interactúan con la superficie, y como consecuencia, la cantidad adsorbida y la estructura de las capas de polielectrolito se modifican.^{17, 79}

1.6.4.1.4 Hidratación de la capa adsorbida

El objetivo de las formulaciones cosméticas es la adsorción de cadenas poliméricas hidratadas sobre la superficie del cabello. De este modo, el agua presenta un papel fundamental en la mayoría de las formulaciones cosméticas. El agua puede actuar como un vehículo para distribuir una propiedad o actividad particular, pero por otro lado debe ser considerado como un ingrediente en sí mismo debido a su implicación en el proceso de lubricación. El contenido en agua de las capas de polímero adsorbidas es una variable importante para el uso eficaz de los polímeros en cosmética. Generalmente, las capas de polímero presentan un alto contenido en agua, entre el 20 y el 80% de la masa total de la película. La Figura 1. 12 muestra los valores de contenido en agua de capas de diferentes polímeros adsorbidos bajo las mismas condiciones de fuerza iónica.

Los resultados mostrados en la Figura 1. 12 se corresponden con los obtenidos por otros autores para capas de polielectrolitos. Porus et al.¹⁵⁴ encontraron valores de contenido en agua de capas de PAH cercanos al 60% en masa mientras que para capas de poli(L-lisina) estos valores eran de 55-70% en masa.

Generalmente se espera que cuanto mayor es la cantidad de agua adsorbida en la capa, también lo sea el agua de hidratación alrededor de los segmentos que sobresalen hacia la fase acuosa (bucles y colas). Sin embargo, hay que mencionar que un alto porcentaje del agua adsorbido con las capas poliméricas se encuentra asociada a la estructura no homogénea de las capas donde las cadenas de polímero adsorbidas forman ovillos aplastados adsorbidos de forma aislada.¹⁵⁵ Además, este tipo de

comportamiento concuerda con que las isothermas de Freundlich sean capaces de describir las isothermas experimentales de adsorción de polímeros sobre superficies sólidas.⁶⁸ Se puede hacer un análisis más detallado de la formación de islas aisladas durante la adsorción considerando la importancia de la contribución de las correlaciones electrostáticas asociada a la formación de las capas, pudiéndose explicar la formación de capas aisladas como un proceso de formación de un cristal de Wigner.^{53, 94, 107} En la Figura 1. 13.a se muestra una representación de este modelo de adsorción que coincide con la imagen de AFM mostrada en la Figura 1. 13.b y con los resultados obtenidos por distintos grupos de investigación para la formación de películas poliméricas.^{16, 110, 156-158}

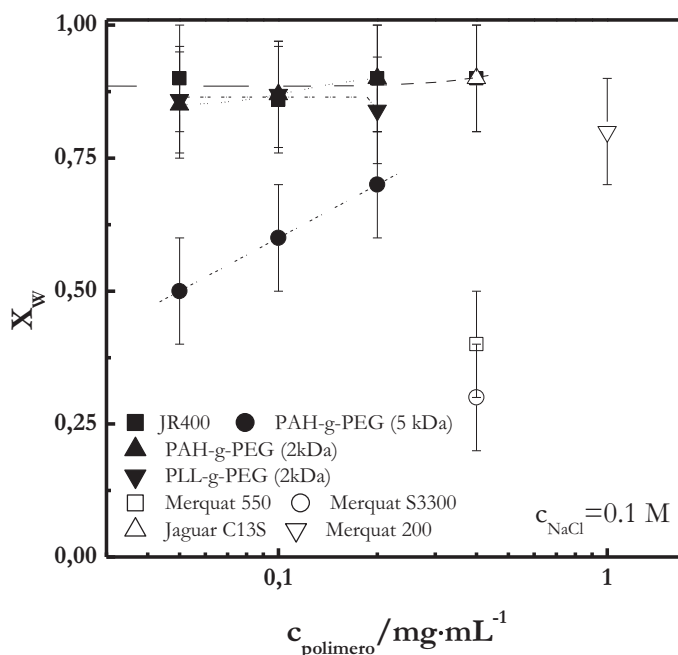


Figura 1. 12: Dependencia del contenido en agua con la concentración para distintas películas poliméricas.

El contenido en agua depende de la estructura química de los polímeros. Sin embargo, diferentes estudios han señalado que la adsorción de polielectrolitos altamente cargados da lugar a capas menos hidratadas que las obtenidas para los polielectrolitos poco cargados.^{112, 153} Esto apoya la suposición de un escenario de adsorción donde la formación de capas difusas lleva a un aumento en el contenido de agua de las capas.⁷⁶

El atrapamiento de agua sobre el cabello debido a la adsorción de polímeros induce importantes cambios en los enlaces no covalentes en el cabello, enlaces de hidrógeno y condensación de iones entorno a las cadenas. Esto da lugar a importantes cambios en las propiedades mecánicas, especialmente en la respuesta a los esfuerzos de tracción del cabello.¹⁰ En general, la adsorción de agua afecta a las propiedades mecánicas y de superficie del cabello y a su respuesta tribológica.

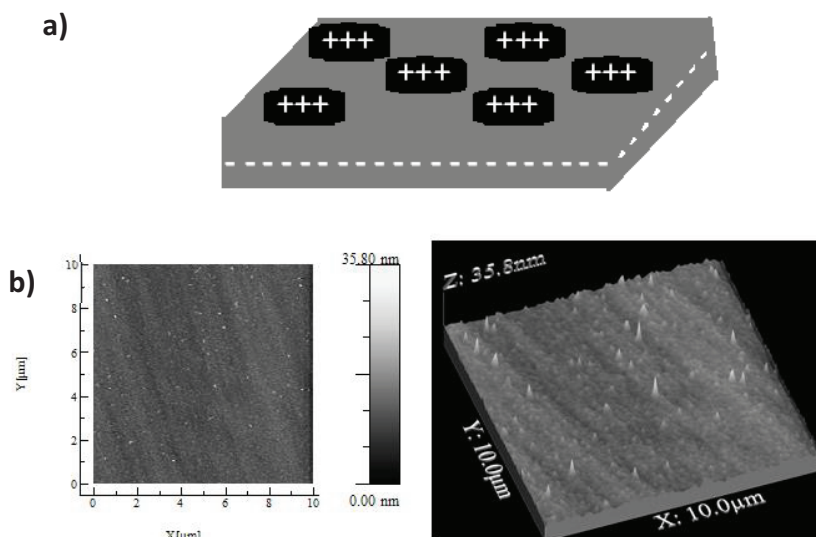


Figura 1. 13: (a) Imágenes AFM en modo Tapping para una monocapa de Merquat 100 (mapa de altura e imagen 3D). La imagen muestra la estructura no homogénea de la capa adsorbida. (b) Modelo ideal de la adsorción de capas de polielectrolito sobre superficies cargadas negativamente, donde cada cilindro representa una cadena de polielectrolito. Adaptado de la referencia 16.

1.6.4.1.5 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las capas de polielectrolitos suelen estar fuertemente correlacionadas con el grado de hidratación de la capa adsorbida. El agua presenta un importante efecto plastificante, por lo que altos contenidos en agua provocan un comportamiento tipo goma de las películas adsorbidas.¹⁵⁹ En los últimos años, la D-QCM se ha convertido en una poderosa técnica para determinar las componentes elástica G' y viscosa G'' del módulo de cizalla de capas adsorbidas sobre sustratos sólidos.¹⁶⁰ La mayoría de las capas poliméricas unidas a superficies sólidas muestran valores de G' y G'' del orden de los MPa.¹⁶ La Figura 1. 14 muestra valores de G' y G'' correspondientes a diferentes polímeros de la familia *Merquat*. Para otros polímeros se han encontrado resultados similares.

Es posible considerar que cuando las capas de polielectrolito presentan una difusa, están sean más blandas (valores de G'' más altos) que aquellas en las que los polielectrolitos se adsorben en una conformación plana. Esto sugiere que existe una fuerte correlación entre las propiedades mecánicas con el contenido en agua, así como con la cantidad adsorbida y la estructura de la capa, lo que concuerda con los resultados encontrados por Plunkett et al.¹⁵³ Iruthayaraj et al.¹⁶¹ pusieron de manifiesto que para polielectrolitos de distinta densidad de carga (en el intervalo 25-75%) adsorbidos sobre superficies sólidas, se observa una gran rigidez en las capas adsorbidas cuando la capa se aproxima a la cobertura total. Por

otro lado, para capas de baja densidad de carga (2-10%) se observa una respuesta más disipativa debido al significativo número de bucles y colas en la película adsorbida.

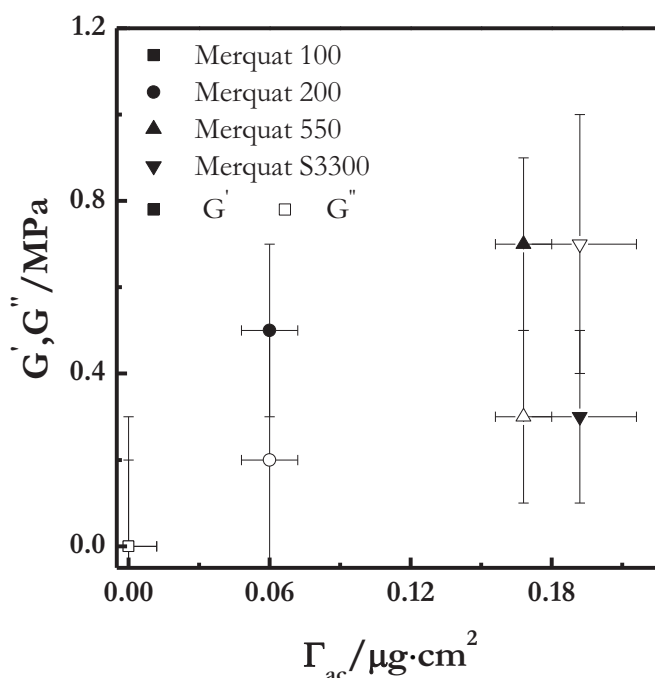


Figura 1. 14: G' (símbolos rellenos) y G'' (símbolos vacíos) vs. concentración superficial Γ_{ac} , para capas de polímeros de la familia de los Merquat adsorbidas desde disoluciones de concentración 1 mg·mL⁻¹. Los distintos símbolos muestran distintos polímeros: ■ y □: Merquat 100. ● y ○: Merquat 200. ▲ y Δ: Merquat 550. ▼

Cabe mencionar que las películas de polielectrolito cambian de un comportamiento tipo gel en el estado hidratado a prácticamente rígido tras el secado.¹⁶²⁻¹⁶⁴ Esta transición contrasta con la respuesta de la capas de polímeros no iónicos que presentan un cambio despreciable en su comportamiento mecánico al pasar del estado hidratado al seco.¹⁶² Este comportamiento ha sido explicado por Nolte et al.¹⁶² para las distintas tendencias de plastificación de polielectrolitos y polímeros no iónicos.

Otra forma de evaluar la respuesta mecánica de los polímeros unidos a una superficie sólida es mediante estudios tribológicos que permiten determinar las características de fricción de las capas. Kobayashi and Takahara¹⁶⁵ señalaron que la formación de capas con segmentos sobresaliendo hacia la región externa provoca un descenso en el coeficiente de fricción de las capas, aumentando su propiedades de lubricación. La formación de capas de polielectrolito con una estructura tipo cepillo de alta densidad supondría un aumento en la respuesta a la fricción de las capas formadas.¹⁶⁵ Perry et al.¹⁶⁶ mostraron que las condiciones de adsorción de la poli(L-lisina) con cadenas de PEG injertadas sobre superficie de sílice permite obtener un buen control de las propiedades de fricción de la capa adsorbida, en función de la longitud de la cadena de PEG injertada y del grado de separación de estas. Por otro lado, también mostraron la existencia de un descenso del coeficiente de fricción en la primera etapa de

la adsorción (los primeros cinco minutos) seguidos de una respuesta casi estacionaria para tiempos largos. Esto se puede relacionar con las distintas etapas de la cinética de adsorción ya mencionadas.¹⁷ Además, mediante SFA se pueden evaluar las propiedades de adhesión de los recubrimientos poliméricos sobre superficies sólidas. Claesson et al.^{131, 167} mostraron que una buena aproximación para modificar las propiedades de adhesión de superficies sólidas es mediante la construcción de capas de polielectrolito sobre dichas superficies. Kjellin et al.¹⁶⁸ demostraron que tanto las interacciones electrostáticas como estéricas son los factores clave para controlar la adhesión de las capas de polielectrolito. Pophosev and Claesson¹⁶⁹ señalaron que el aumento en el número de bucles y colas que sobresalen hacia la superficie induce un descenso en la adhesión de los recubrimientos de polielectrolito.

La Figura 1. 15 muestra la dependencia del coeficiente de fricción con el tiempo entre tribopares elastoméricos sustituyentes de fibras capilares tras el tratamiento con distintos sistemas modelos de champús en presencia y ausencia de polímeros catiónicos (*JR 400* o *Merquat*) y polisiloxano.¹⁷⁰ Los resultados muestran un aumento en la lubricación de fibras capilares mediante el tratamiento con fórmulas acondicionadoras. Existe un claro comportamiento sinérgico en el aumento de las propiedades de lubricación en la combinación de policationes y polisiloxano. Usando este tipo de combinaciones la reducción de la fricción tiene lugar de forma muy rápida siguiendo cinéticas que se podrían considerar monomodales. Sin embargo, cuando el polisiloxano no está presente en la formulación, el aumento de la lubricación tiene lugar siguiendo cinéticas lentas y complejas. Esto se puede atribuir a la diferencia en la adsorción del polímero en presencia y ausencia de polisiloxano. La presencia de polisiloxano favorece la formación de capas de policationes lisas y uniformes sobre la superficie del cabello mientras que en su ausencia la interacción del polímero con la superficie tiene lugar de forma inhomogénea. Estas diferencias definen los cambios tan importantes en las propiedades de lubricación del cabello.¹⁰

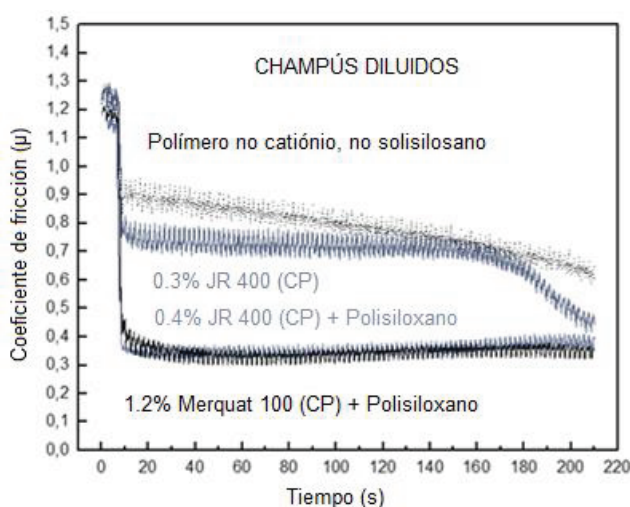


Figura 1. 15: Dependencia del coeficiente de fricción con el tiempo para tribopares elastoméricos tratados, sustitutos de las fibras capilares, tras tratamiento con distintas formulaciones acondicionadoras. Datos obtenidos mediante un tribómetro.

Por otro lado, los resultados ponen de manifiesto un mejor comportamiento para el *JR400* que para el *Merquat 100* en la mejora de las propiedades de lubricación. Este hecho queda reflejado en las diferencias existentes en las concentraciones necesarias para producir dicho efecto. Esto se podría atribuir a que las estructuras de las capas formadas por *Merquat 100* son más difusas debido a su mayor flexibilidad.

1.6.4.1.6 Contribuciones entrópica y energética durante el proceso de adsorción

La adsorción de los polielectrolitos queda principalmente regida por dos fuerzas impulsoras: interacción directa entre unidades poliméricas y la superficie, y el aumento de entropía asociado con la liberación de contraiones a la disolución.¹ La importancia de las contribuciones energéticas y entrópicas a la adsorción de las capas poliméricas sobre superficies sólidas modelo ha sido evaluada en los últimos años mediante D-QCM, y más concretamente en función recurriendorepresentaciones de ΔD frente a Δf , es decir, del cambio del factor de disipación (equivalente a la tangente de pérdidas en los experimentos clásicos de reología) en relación al cambio de la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo durante el proceso de adsorción.^{15, 17, 171-173}

Song *et al.*¹⁷⁴ propusieron que durante los estados iniciales de la adsorción, se podía considerar que todos los polímeros presentan un similar grado de adsorción. Por tanto, se esperaría una contribución entrópica similar para todos los polímeros.¹⁶ Sin embargo, a medida que el proceso de adsorción avanza, los distintos polímeros van cambiando su comportamiento. Por ejemplo, la contribución entrópica relativa disminuye al aumentar la densidad de carga del polímero debido al aumento de la importancia de la liberación de contraiones al aumentar la densidad de carga. Un efecto similar se espera para la dependencia de la contribución entrópica con la fuerza iónica. El aumento de la fuerza iónica reduce la contribución entrópica a la adsorción.⁷⁶

Además, se debe considerar el efecto de la entropía conformacional. La contribución entrópica aumenta con las condiciones de adsorción que dan lugar a la formación de capas más desordenadas. Bajo estas condiciones, las cadenas de polímero retienen un alto nivel de entropía conformacional, esto fue explicada por Linse and Källrot⁴ como consecuencia de la distinta rigidez de las cadenas. Para polímeros de la familia *Merquat* y polisacáridos se han discutido recientemente en la literatura resultados experimentales en base a las consideraciones anteriores.¹⁶ En el caso particular de la familia de los *Merquat* se observó que aquellos polímeros donde existen largos segmentos de cadena extendidos hacia la disolución presentaban una mayor contribución entrópica a su adsorción que aquellos que se adsorbían en una conformación extendida sobre la superficie.

1.7 COMPLEJOS POLÍMERO-TENSIOACTIVO

La mayoría de las aplicaciones prácticas de polielectrolitos en cosmética implica una exposición previa o posterior a moléculas de tensioactivos. Las mezclas de polielectrolito y tensioactivos de cargas opuestas han recibido gran atención en los últimos años.¹⁷⁵ La comprensión de las interacciones entre estas especies, tanto en disolución como en su adsorción sobre superficies, es crucial para entender su comportamiento físico-químico y optimizar el desarrollarlo de formulaciones cosméticas.¹⁷⁶ Hay que

mencionar que la selección de los distintos componentes de las formulaciones es una etapa crítica, ya que la interacción entre ellos puede no ser beneficiosa.¹⁷⁷

Solo se puede entender el potencial completo de este tipo de sistemas a través del control de las propiedades de las mezclas polímero-tensioactivo en disolución, así como de las distintas interacciones que ocurren durante su adsorción tales como superficie-polímero, superficie-tensioactivo y superficie-complejo polímero-tensioactivo.^{81, 142}

1.7.1 Diagrama de fases: Efecto de la dilución

La asociación en disolución de las mezclas polímero-tensioactivo de cargas opuestas da lugar a un rico comportamiento de fases.^{1, 178, 179} En general las interacciones entre polímeros y tensioactivos de cargas opuestas se pueden considerar relativamente fuertes, similares a las que tienen lugar entre polielectrolitos de cargas opuestas,¹⁸⁰ dando lugar a complejos que presentan diferente grado de orden estructural. Las características de la asociación se pueden modificar con distintas variables tales como peso molecular, flexibilidad, grado de ramificación, la presencia de cadenas laterales hidrofílicas, densidad de carga, hidrofobicidad, rigidez del esqueleto y concentración del polímero, así como con la naturaleza de la cabeza polar, la longitud de la cadena hidrofóbica y la concentración del tensioactivo, y la fuerza iónica. Todos estos factores alteran el comportamiento de ensamblado de las moléculas de polielectrolito y tensioactivo induciendo cambios drásticos en el comportamiento de fase de las mezclas de acuerdo con las simulaciones usando Monte Carlo que llevaron a cabo Wallin and Linse.^{181, 182} Básicamente, en la formación de estos complejos están implicados distintos tipos de interacciones. En el caso particular de polielectrolitos y tensioactivos cargados, tanto las interacciones electrostáticas entre los componentes cargados, y aquellas de naturaleza hidrofóbica entre el esqueleto del polímero y las cadenas alquílicas de los tensioactivos son las fuerzas impulsoras del proceso de ensamblaje de las moléculas, lo que conduce a la formación de un amplio abanico de estructuras. La asociación entre polielectrolitos y tensioactivos de cargas opuestas tiene lugar a partir de un nivel de concentración de tensioactivo conocido como concentración de agregación crítica (cac) que es varios órdenes de magnitud (generalmente entre uno y tres) menor que la concentración micelar crítica (cmc) del tensioactivo puro, aunque su definición exacta es difícil, siendo extremadamente dependiente del método usado para su determinación.¹⁸³

El proceso de asociación de polielectrolitos y tensioactivos que da lugar a la formación de complejos supramoleculares debe ser considerado similar a un proceso de intercambio iónico en el que las interacciones electrostáticas se encuentran reforzadas por las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas hidrofóbicas de los tensioactivos unidos. Una contribución muy significativa para la formación de complejos polímero-tensioactivos se debe al incremento de la entropía asociado a la liberación de los contraiones.¹⁸⁰ Esto hace que el control de la fuerza iónica del medio sea crítico en el comportamiento de los complejos debido a su impacto sobre el apantallamiento de cargas y la liberación de contraiones al medio.⁷⁶

Se espera que la interacción entre tensioactivos y polímeros de cargas opuestas de lugar a una precipitación de agregados supramoleculares. Hay cuatro regiones características que se encuentran habitualmente en los diagramas de fase de la mayoría de los sistemas polímero-tensioactivo,¹⁷⁵ la

relación de concentraciones polielectrolito/tensioactivo define los límites de las distintas regiones¹⁸⁴ para valores fijos de T y fuerza iónica. A bajas concentraciones de tensioactivo, es decir exceso de polímero, la solución permanece transparente aunque variables experimentales, tales como la tensión superficial, indican que la unión del tensioactivo al polímero comienza a ocurrir en esta región. A concentraciones superiores a la cac ,¹⁷⁹ se produce una desestabilización del sistema dando lugar a una separación de fases, que puede ser entre fases líquidas (coacervatos) o un sólido en la fase líquida (precipitados).^{185, 186} La estequiometría de los complejos en esta región bifásica depende estrechamente de la especificidad del par polielectrolito-tensioactivo considerado.¹⁷⁹ Sin embargo, como demostró Goddard et al.^{187, 188} para mezclas constituidas por polímeros de interés cosmético de la familia del JR (polímeros basados en celulosa catiónica) y SDS, el nivel máximo de precipitación suele ocurrir para aquellos complejos que presentan una razón estequiométrica 1:1 entre el número de cargas debidas a las moléculas de tensioactivo y aquellas debidas al polielectrolito. La formación de complejos estequiométricos implica la neutralización de las cargas del polímero por la asociación con las moléculas de tensioactivo, lo que significa que los complejos formados no presentan carga efectiva. Mayores concentraciones de tensioactivo que las correspondientes a la región de precipitación dan lugar a una región en la que los precipitados se redisuelven. Esta nueva estabilización de los complejos se debe a la inversión de carga de los mismos. Hay distintos factores que pueden alterar el fenómeno de precipitación-redisolubilización entre los que se encuentran la densidad de carga del polímero y la fuerza iónica de la disolución. La última región del diagrama de fases se caracteriza por la presencia de micelas de tensioactivo y tiene lugar cuando el tensioactivo se encuentra en gran exceso. En el caso de los polímeros de alta hidrofobicidad, puede tener lugar la aparición de una segunda zona de asociación cooperativa a la concentración de tensioactivo conocida como cac hidrofóbica o segunda cac (cac_2).¹⁸⁹ Recientemente, Svenson et al.¹⁹⁰ señalaron la importancia de la hidrofobicidad del polímero mediante la comparación de *Guar* catiónico con hidroxietilcelulosa catiónica en el intervalo de concentraciones del tensioactivo en el que aparecen las diferentes fases.

La región de coacervación del diagrama de fases de los sistemas polielectrolito-tensioactivo es la más interesante desde el punto de vista cosmético. El concepto de formar y depositar coacervatos sobre la superficie del cabello es el principal objetivo del proceso de acondicionado de las formulaciones cosméticas. Sin embargo, el mecanismo de interacción entre los coacervatos y la interfase biológica no está apenas estudiado. Entre las diferentes hipótesis asociadas al efecto acondicionador de los complejos, el mecanismo más aceptado se basa en la formación de una formulación transparente inicial, que contiene diez veces más tensioactivo que polielectrolito, que se volverá turbia a partir de una dilución debido a la formación de partículas (coacervación).⁸⁶ Estas partículas sólidas se incorporan cuando el cabello es aclarado lo que facilita el peinado en mojado y la manejabilidad.¹⁹¹ Además, la formación de coacervatos favorece la receptividad de la superficie del cabello a otros materiales activos, como pueden ser las siliconas que sobre la superficie del cabello mejoran la eficacia del acondicionado.¹⁹² Algunos ejemplos de coacervatos presentes en formulaciones cosméticas pueden ser los producidos por *Polyquaternium-10* o cloruro de hidroxipropiltrimonio guar como policationes y diferentes tensioactivos aniónicos como el lauriléter sulfato sódico o la cocoamidopropil betaína.¹⁹³ Hay que mencionar que los coacervatos en algunas aplicaciones cosméticas pueden estar formados por complejos de mezclas de policationes y polianiones.¹⁹⁴

La situación descrita es la más habitual cuando sólo se tienen en cuenta las interacciones electrostáticas entre los polielectrolitos y tensioactivos y las hidrofóbicas entre las colas de los tensioactivos. Sin embargo, el diagrama de fases se puede ver alterado por la presencia de interacciones

adicionales tales como las interacciones hidrofóbicas inter- e intracatenarias en las moléculas de polímero así como las interacciones hidrofóbicas entre las colas del tensioactivo y las regiones hidrofóbicas del esqueleto del polímero.¹ Estas interacciones adicionales pueden introducir regiones nuevas en el diagrama de fases.^{94, 195} cambiando la cooperatividad de las interacciones entre polielectrolitos y tensioactivos. En este caso, la asociación puede mostrar un comportamiento cooperativo, no cooperativo o anticooperativo, dependiendo de la naturaleza de las interacciones implicadas. La información relativa al comportamiento de este tipo de asociaciones ha sido obtenida generalmente evaluando las isothermas de asociación.⁹⁴ La Figura 1. 16 muestra las isothermas de asociación para complejos polielectrolito-tensioactivo con polielectrolitos de distinta hidrofobicidad.

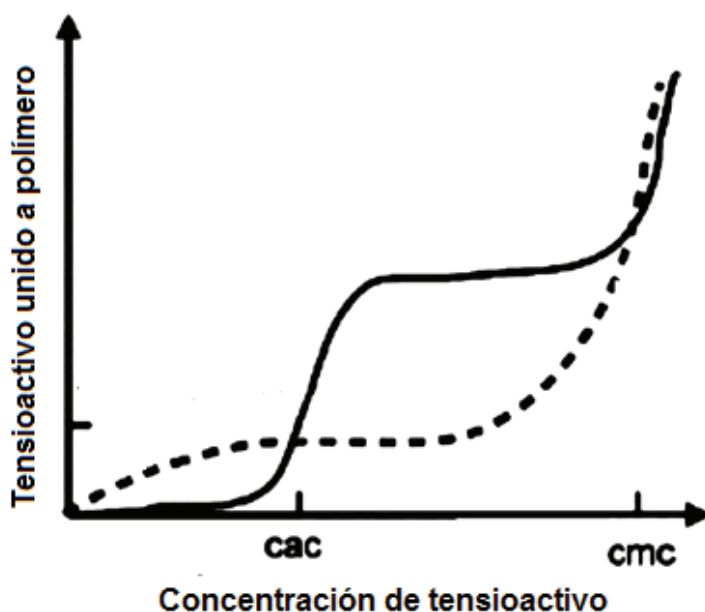


Figura 1. 16: Esquema de las posibles isothermas de asociación para un tensioactivo iónico y un polielectrolito de carga opuesta. Se presentan dos casos límite: sólo interacciones polímero tensioactivo (línea sólida) e interacciones electrostáticas hidrofóbicas entre polímero y tensioactivo (línea de puntos). Adaptado de la referencia 94.

Merece la pena mencionar que los polielectrolitos con una cantidad significativa de segmentos hidrofóbicos (línea discontinua) induce la aparición de regiones de asociación con diferentes grados de cooperatividad.

En general, las formulaciones cosméticas se basan en la asociación de policationes y tensioactivos aniónicos para formar complejos. Esta asociación está tremendamente influenciada por el esqueleto del polímero y su conformación,¹⁷⁵ así como por la densidad de carga del polielectrolito, la cual puede ser fácilmente ajustada mediante el cambio de las condiciones del medio. Los complejos formados por policationes de distintos esqueletos con SDS han sido muy estudiados en la literatura y pueden ser considerados como ejemplos paradigmáticos para la descripción del comportamiento general de los

complejos formados por polielectrolitos y tensioactivos de cargas opuestas. Como generalidad, se puede definir la flexibilidad molecular de las cadenas de polielectrolito como un parámetro significativo para la formación de los complejos y para el control de sus propiedades. De hecho, el estudio del comportamiento de fase de los complejos formados por SDS y polímeros de distinta rigidez, señala la existencia de enormes diferencias asociadas a la naturaleza de los polielectrolitos.¹⁷⁵ Leung et al.¹⁷⁵ observaron que a bajas concentraciones de SDS, polimerización de vinilo sintético y SDS forman complejos flexibles con una importante contribución de las asociaciones hidrofóbicas entre las moléculas de SDS unidas. Por otro lado, bajo condiciones similares, polímeros catiónicos derivados de la celulosa (polímeros de la familia *JR*), los cuales son más rígidos, dan lugar a agregados en los que la asociación entre complejos individuales tiene lugar a través de asociaciones intermoleculares hidrofóbicas. Estas asociaciones intra- e intermoleculares también afectan a la región de precipitación/coacervación. Siguiendo el diagrama de fases, la naturaleza de los polímeros modifica la agregación del tensioactivo alrededor del polímero en la región de resolubilización. En esta situación, el polímero *JR* da lugar a la formación de asociaciones de tipo micelar entre complejos, mientras que para polímeros más flexibles el polímero se estructura de forma que las moléculas de tensioactivo se distribuyen alrededor de las cadenas poliméricas estabilizándolas. Para un gran exceso de tensioactivo, comienzan a tener importancia estructuras micelares en ambos sistemas. En este caso, las micelas y complejos pueden formar agregados supramoleculares de estructuras complejas.

Otro parámetro a tener en cuenta en el estudio de los complejos polímero-tensioactivo es el método de mezcla de los distintos componentes. Aunque este parámetro no tiene influencia significativa sobre el diagrama de fases general, puede inducir desplazamientos en el comportamiento de fases aumentando o reduciendo los intervalos de concentración en los que se observan las distintas fases. Naderi et al.¹⁸³ observaron que el método de preparación de los complejos permite aumentar el intervalo de concentraciones que comprenden la región de precipitación/coacervación para los complejos formados por cloruro de poli(2-((popioniloxi)etil)timetilamonio (PCMA) y SDS.

1.7.2 Caracterización físico-química

Las propiedades de los complejos polielectrolito-tensioactivo presentan una fuerte dependencia con distintos parámetros.¹⁷⁹ Las propiedades en disolución de estos sistemas no presentan cambios significativos hasta que el enlace del tensioactivo se hace cooperativo al alcanzar la *cac*. Sin embargo, medidas de tensión superficial pueden ser sensibles a las interacciones polielectrolito-tensioactivo a concentraciones de tensioactivo muy bajas, incluso varios órdenes de magnitud inferiores a la *cac* en disolución.¹⁹⁶

Parámetros tales como la *cac* o el número de agregación del tensioactivo (N_{ag}) pueden ser modulados fuertemente por la concentración del polímero, su densidad de carga, flexibilidad e hidrofobicidad de la cadena polimérica.^{181, 182} Además, puesto que los cambios en la entropía contribuyen considerablemente al proceso de formación de complejos, es importante considerar el efecto de la fuerza iónica en las propiedades de los agregados supramoleculares.⁹⁴ Distintas propiedades físico-químicas tales como la dispersión de luz o el módulo viscoelástico son muy útiles para comprender el comportamiento de estos sistemas supramoleculares.¹⁹⁷

La turbidez es una de las propiedades más estudiadas de los complejos polielectrolito-tensioactivo. Esta propiedad esta correlacionada tanto con el diagrama de fases de los sistemas como con la capacidad de adsorberse a las superficies o interfaces.¹⁹⁰ Las medidas turbidimétricas en el desarrollo de formulaciones cosméticas permiten distinguir las diferentes regiones del comportamiento de las formulaciones cosméticas ya que están relacionadas con su efectividad. Ya se ha discutido la importancia de la coacervación en el mecanismo de acción de las formulaciones cosméticas. El análisis turbidimétrico es uno de los métodos más utilizados para evaluar las mejores condiciones que se requieren en el diseño de las formulaciones.⁸⁶ La turbidez se mide simplemente evaluando la luz dispersada por los complejos en disolución y puede dar información de cambios conformacionales que tengan lugar en disolución.¹⁹⁸ La Figura 1. 17 muestra la dependencia de la turbidez con la concentración de tensioactivos para complejos formados por PDADMAC y dos tensioactivos aniónicos: dodecilbeneno sulfonato sódico (SDBS) y N-dodecanoilsarcosinato sódico (SDDS).¹⁹⁸

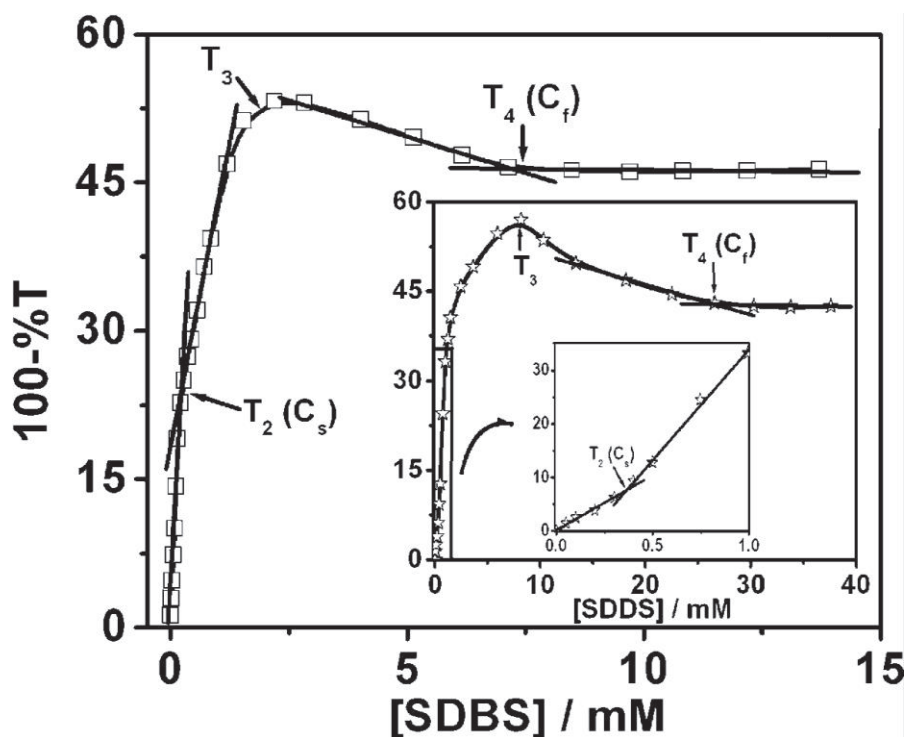


Figura 1. 17: Dependencia de la turbidez con la concentración del tensioactivo para dispersiones de mezclas de PDADMAC con SDBS. Gráfica insertada: perfil expandido para bajas concentraciones de SDDS. Adaptado de la referencia 198.

En la Figura 1. 17 se muestran varios puntos de inflexión al aumentar la concentración de tensioactivo. Esto se correlaciona con los cambios tanto en el estado de agregación de los complejos polímero-tensioactivo como en los cambios conformacionales de los complejos. Los perfiles de turbidez de mezclas PDADMAC-tensioactivo se ven fuertemente afectadas por la naturaleza del

tensioactivo.¹⁹⁸ La dependencia de la turbidez con la concentración de tensioactivo muestra un primer punto de inflexión (T_1) a una concentración de tensioactivo varios órdenes de magnitud más bajo que la cmc (en el caso de SDS, a una concentración de 0.12mM). Esto se relaciona con la etapa inicial de la agregación entre las cadenas de polímero y tensioactivo. Esta primera transición en la turbidez de la suspensión va seguida de un aumento brusco hasta el segundo punto de transición (T_2) que corresponde a la entrada en el régimen de precipitación/coacervación del diagrama de fases. Un mayor aumento en la concentración de tensioactivo provoca la redisolución (T_3) de los complejos con el consecuente descenso en la turbidez hasta alcanzar una meseta (T_4) que corresponde con la formación de micelas de tensioactivo libre en disolución. Se han comparado complejos análogos con PDADMAC y distintos tensioactivos aniónicos con cadena hidrofóbica de doce átomos de carbono, y los resultados obtenidos muestran que la turbidez aumenta con el siguiente orden: SDDS > SDBS > SDS. Además de la naturaleza del tensioactivo, la densidad de carga del polímero afecta considerablemente a las concentraciones a las que se entra en las distintas regiones de turbidez. Este efecto ha sido observado por Kjellin et al.¹⁶⁸ en complejos formados por SDS y polímeros AM-CMA con distinta densidad de carga. El uso de medidas de turbidez puede ayudar a obtener información sobre la parcial o total redisolución de los complejos precipitados como fue señalado por Svensson et al.¹⁹⁰ para sistemas de SDS y distintos policationes derivados de la hidroxietil celulosa y para polisacáridos la familia *Guar*. Los resultados mostraron que pequeños cambios químicos en las cadenas poliméricas pueden afectar de forma drástica a la turbidez de las suspensiones. Además, la redisolución de los complejos precipitados también se correlaciona con la naturaleza química de los complejos. A pesar de que para los policationes derivados de hidroxietil celulosa se da una redisolución total cuando la concentración de SDS alcanza el valor de 8mM, este comportamiento no se observa en los policationes derivados de *Guar*.

La viscosidad es otra propiedad estudiada frecuentemente para estudiar los complejos polímero-tensioactivo, y sus diversas transiciones de fase y estructurales.^{94, 197} La comprensión de las propiedades reológicas en disolución es necesaria por su importancia en el efecto espesante provocado en las formulaciones cosméticas, lo que está relacionado con múltiples aspectos del proceso de acondicionamiento como puede ser la estabilización de espumas, dado que la viscosidad de las dispersiones se encuentra asociada a los fenómenos de drenaje.³⁵ La viscosidad es sensible a los cambios conformacionales en la disolución y a la existencia de partículas coloidales.¹⁹⁹ La adición de tensioactivos induce un colapso parcial de las cadenas que dificulta el solapamiento entre cadenas poliméricas. Esto significa que la concentración de solapamiento de las cadenas poliméricas (c_p^*) aumenta con respecto a la del polímero puro, provocando un descenso en la viscosidad de la disolución hasta alcanzar valores cercanos a los del agua pura debido a las dificultades del polímero para formar redes.¹⁹⁷ La viscosidad también muestra un aumento significativo en el régimen de precipitación, seguido de una caída repentina cuando comienza la redisolución de los complejos.¹⁷⁵ La Figura 1. 18 muestra un perfil típico de viscosidad de los complejos formados de PDADMAC y SDS, en función de la concentración de tensioactivo.¹⁹⁸ La fuerte sensibilidad de la viscosidad a la flexibilidad de las cadenas poliméricas fue puesta de manifiesto por Leung and Goddard,¹⁷⁵ quienes observaron que las suspensiones de complejos de SDS y *JR400* presentan una viscosidad más alta que las formadas por SDS con polielectrolitos más flexibles. La viscosidad es también muy sensible a la fuerza iónica de las disoluciones.¹⁷⁹

Las técnicas de micro-calorimetría han sido también usadas con gran éxito para el estudio en disolución de múltiples sistemas constituidos por mezclas de polímeros y tensioactivos. Entre los

sistemas estudiados en la bibliografía por este tipo de técnicas cabe destacar los complejos formados por polietilenimina (PEI) con SDS,^{200, 201, 202} ácido poliacrílico (PAA) con bromuro de dodecil trimetil amonio (DTAB),²⁰³ carboximetil celulosa con bromuro de hexadecil-trimetil amonio (CTAB)²⁰⁴ o JR400 con SDBS o SDS.^{205, 206} El cambio de entalpía, ΔH , medido en los experimentos de calorimetría incluye contribuciones de varios factores, tales como la disociación de micelas de tensioactivos, la asociación de los tensioactivos sobre los polímeros y el efecto de la dilución, siendo la contribución de los últimos factores mucho más pequeña que la de los primeros.²⁰³ La dependencia de ΔH con la concentración de tensioactivo está relacionada con las características del sistema polielectrolito-tensioactivo considerado,^{198, 202, 203} siendo las dependencias más complicadas que aquellas encontradas para el tensioactivo puro.²⁰⁰ Igual que para otras propiedades, se pueden definir distintas regiones de las dependencias encontradas en las curvas calorimétricas. Para las concentraciones de tensioactivo más bajas, el proceso de formación de complejos es extremadamente exotérmico, lo que supone un aumento significativo de ΔH . Un mayor incremento de la concentración de tensioactivo hace que el proceso se haga endotérmico hasta alcanzar un máximo. Este valor es siempre más bajo que el de las disoluciones de tensioactivo puro. Tras un mayor aumento de concentración de tensioactivo ΔH continúa disminuyendo. La Figura 1. 19 muestra las curvas calorimétricas de complejos PEI-SDS para dos concentraciones distintas de PEI (0.5 y 0.83% en peso). Las transiciones observadas en las curvas de calorimetría se asocian a las mismas transiciones observadas mediante otras técnicas.

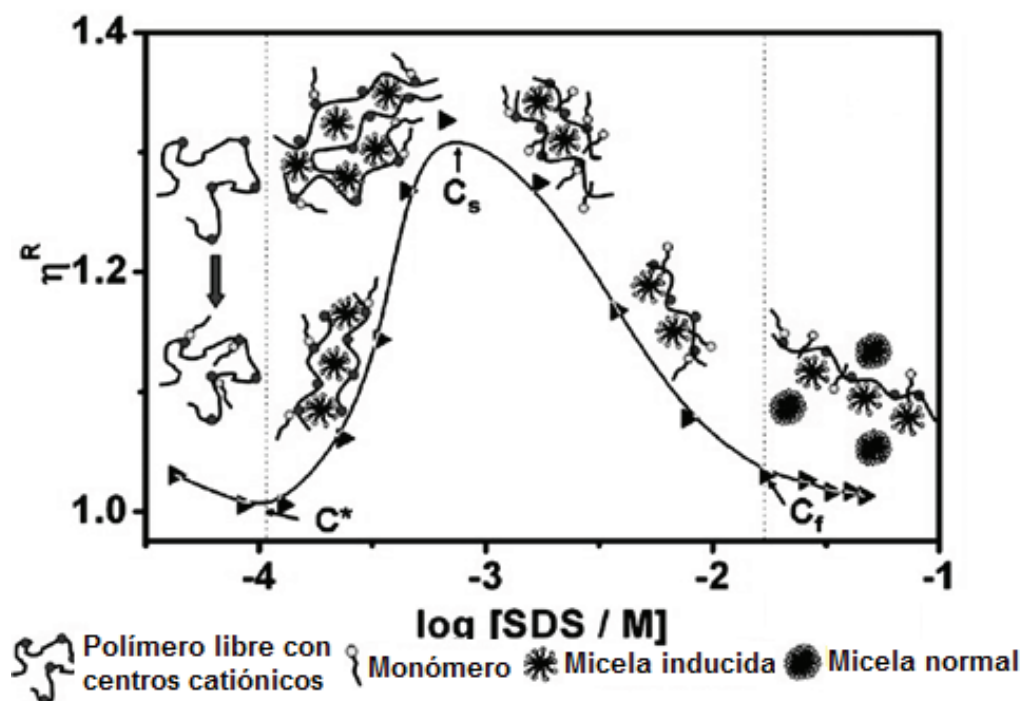


Figura 1. 18: Ratio de viscosidad entre la viscosidad de la mezcla polielectrolito-tensioactivo la viscosidad de la disolución de tensioactivo de la misma concentración, η^R , en función de la concentración de la concentración del tensioactivo de mezclas PDADMAC-SDS. Figura adaptada de la referencia 198.

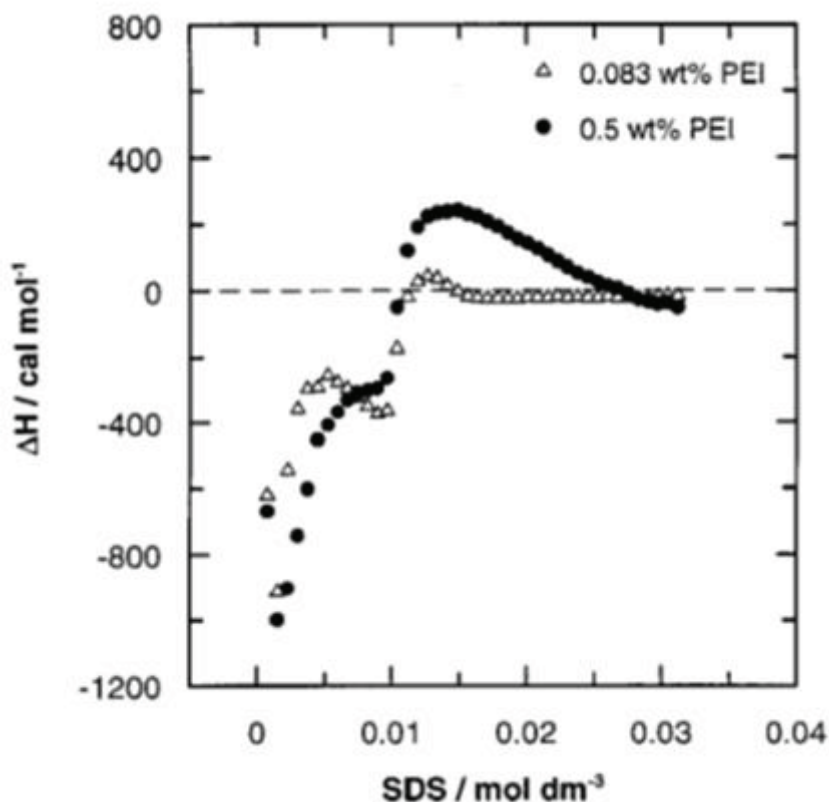


Figura 1. 19: Cambio en la entalpía con el incremento de la concentración de tensioactivo de mezclas PEI-SDS. Adaptado de la referencia 200.

1.7.3 Adsorción en la interfase aire/agua

El estudio de adsorción de los complejos entre polielectrolitos y tensioactivos en la interfase aire/líquido presenta un papel fundamental en el desarrollo de formulaciones para champús y acondicionadores. Hay que recordar que el objetivo de las formulaciones cosméticas es la limpieza del cabello y la piel. El estudio de los procesos de adsorción de este tipo de sistemas y de las propiedades de las capas formadas es esencial para la comprensión de los fenómenos implicados en los tratamientos cosméticos tales como la formación de espumas y su estabilización.³⁵

La forma más simple de obtener información sobre la adsorción en la interfase aire/líquido es la medida de la tensión superficial (γ). La dependencia de γ con el tiempo da información sobre la cinética de adsorción de los solutos sobre la superficie.¹⁹⁷ La adsorción de los polielectrolitos simples depende estrechamente de la naturaleza físico-química del polímero,^{2, 207} más específicamente de su equilibrio hidrofóbico-hidrofílico. En general, los polielectrolitos son moléculas altamente hidrofílicas, y la tensión superficial de equilibrio de sus disoluciones es cercana a la del agua pura debido a su baja

afinidad por la adsorción a la interfase. Sin embargo, los polielectrolitos, tanto policationes como polianiones, adquieren una fuerte actividad superficial cuando se consideran las disoluciones concentradas. Ocurre lo mismo con las disoluciones a alta fuerza iónica.^{208,209} Esto hace de la tensión superficial una herramienta muy útil para seguir la adsorción de los complejos polímero-tensioactivo a la interfase fluida. Muchos de los resultados disponibles en la literatura muestran que la tensión superficial depende fuertemente de la concentración del tensioactivo para una concentración de polímero dada.²¹⁰ El diagrama clásico de tensión superficial para complejos de polielectrolitos y tensioactivos de distinta carga se puede dividir en dos regiones. Una primera región donde la que la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración de tensioactivo hasta un límite de concentración correspondiente a la cac.²¹¹ En la segunda región, la tensión superficial alcanza una meseta y después disminuye con el aumento de la concentración de tensioactivo debido a la adsorción de cadenas de tensioactivo libre hasta que se alcanza la cmc del tensioactivo. En mezclas, la cmc puede ser la misma o mayor que la del tensioactivo puro.^{196, 211} La Figura 1. 20 muestra el comportamiento encontrado para la adsorción de complejos polielectrolito-tensioactivo al aumentar la concentración de tensioactivo.²¹¹ Cabe mencionar que las medidas de reflexión de neutrones muestran que tanto el tensioactivo como el polímero se puede adsorber a la interfase cuando la concentración de tensioactivo es menor que la cac.²¹² Este comportamiento se puede explicar considerando el alto peso molecular de los complejos adsorbidos que dan lugar a pequeños agregados sin orden lateral como se ha observado en la caracterización estructural detallada de las capas adsorbidas mediante técnicas de rayos X (difracción de rayos-X con incidencia rasante).

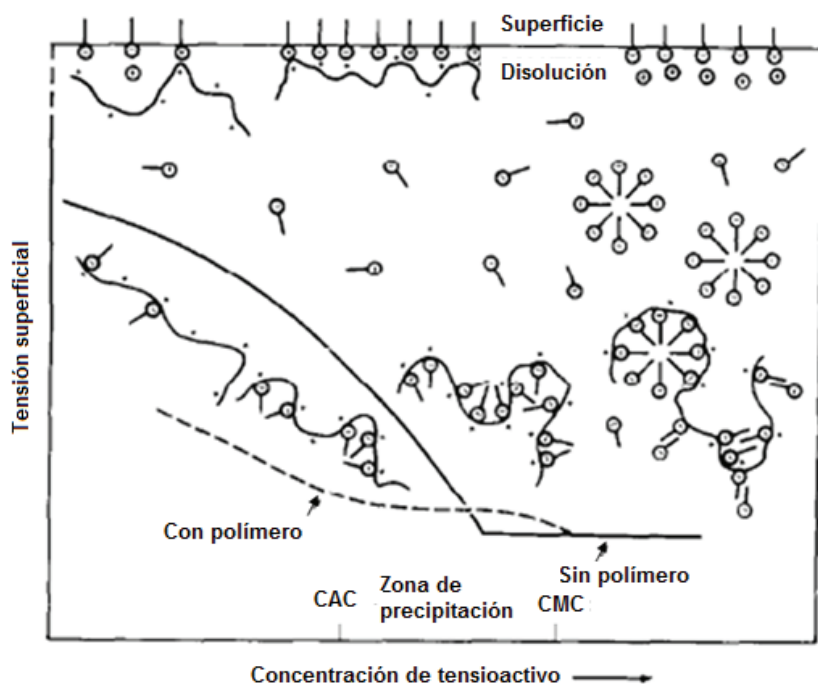


Figura 1. 20: Efecto del polielectrolito sobre la isoterma de tensión superficial para la adsorción del tensioactivo en la interfase aire/líquido. La línea sólida representa la tensión superficial del tensioactivo y la discontinua la correspondiente a la adsorción de los complejos. Figura adaptada de la referencia 196.

La interacción de las moléculas de polielectrolito y tensioactivos en disolución, a menudo muestra un fuerte efecto sinérgico en la disminución de la tensión superficial (ver Figura 1. 20).^{213, 214} En la mayoría de los casos, este efecto tiende a desaparecer al alcanzar las concentraciones de tensioactivo más altas.²¹¹ El efecto sinérgico sobre la tensión superficial es el resultado de la formación de complejos con una alta actividad superficial en el que parte de las cargas se ha neutralizado.¹⁹⁶ Este efecto ha sido observado también para mezclas de tensioactivos y nanopartículas cargadas.^{215, 216} Parámetros tales como la concentración del polímero o el peso molecular^{154, 158} no alteran significativamente las isotermas de tensión superficial. Sin embargo, otros factores como la estructura del polímero, la densidad de carga, el tipo de tensioactivo o la temperatura tienen una influencia significativa en el comportamiento superficial de las disoluciones de polímero-tensioactivo.¹⁹⁶

A pesar de que el comportamiento descrito es el más frecuentemente encontrado, se han encontrados recientemente isotermas de tensión superficial con comportamiento poco usuales.^{212, 217} Por ejemplo, se han descrito máximos y mínimos en las isotermas de tensión superficial para complejos PDADMAC-SDS.^{155, 160} La Figura 1. 21 muestra un esquema de la dependencia de la tensión superficial con la concentración del tensioactivo, donde se puede observar claramente la presencia de un pico de tensión superficial para los complejos. Cabe destacar que los resultados en la Figura 1. 21 se encuentran representados como concentración de tensioactivo con respecto a la CMC ($\log_{10}(\text{concentración tensioactivo/CMC})$).

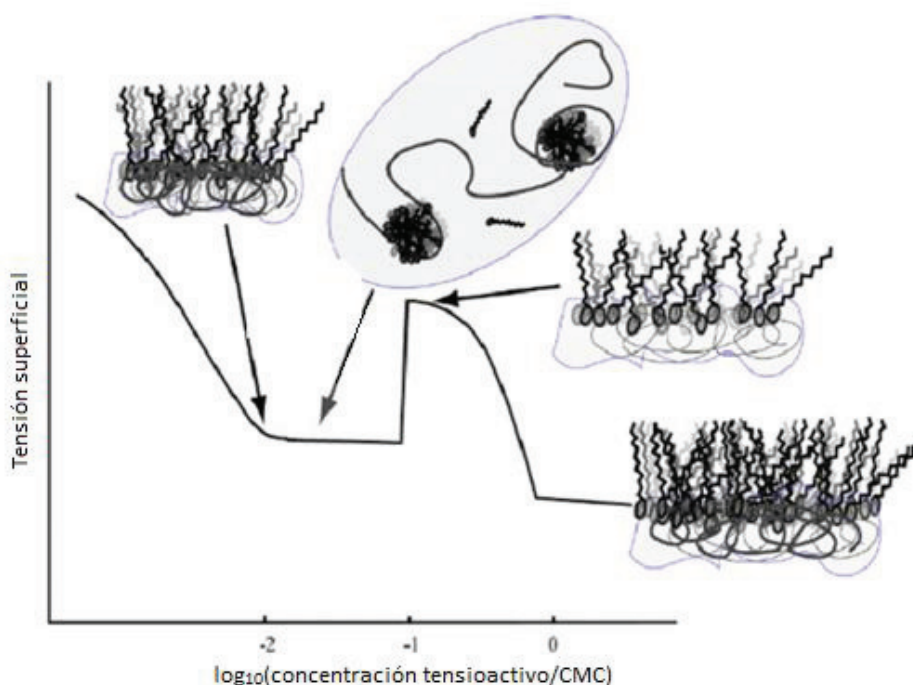


Figura 1. 21: Dependencia de la tensión superficial con la concentración de tensioactivo para complejos polímero-tensioactivo que presentan picos en la tensión superficial. Figura adaptada de la referencia 212.

La presencia de estos picos ha sido explicada mediante la competencia existente en la adsorción a la interfase entre las especies tensioactivas y las otras especies presentes en disolución.²¹² La extensión y la forma del pico muestran una fuerte dependencia con el sistema estudiado. En algunos casos, como las mezclas PDADMAC-SDS, se observan picos muy intenso (ver Figura 1. 22).²¹⁸ Staples et al.²¹⁸ indicaron que la causa de estos picos era la redisolución de parte de las moléculas de tensioactivo. Además, la fracción de polímero en la interfase también disminuye significativamente a la concentración correspondiente al pico. Se sugirió que una vez que se ha superado el pico de tensión superficial, la concentración de tensioactivo en la interfase empieza a aumentar otra vez mientras que la fracción de polímero continúa disminuyendo. Esto indica la formación de capas interfaciales enriquecidas en tensioactivo, lo que fue más tarde confirmado con medidas de espesor de la capa.²¹⁸

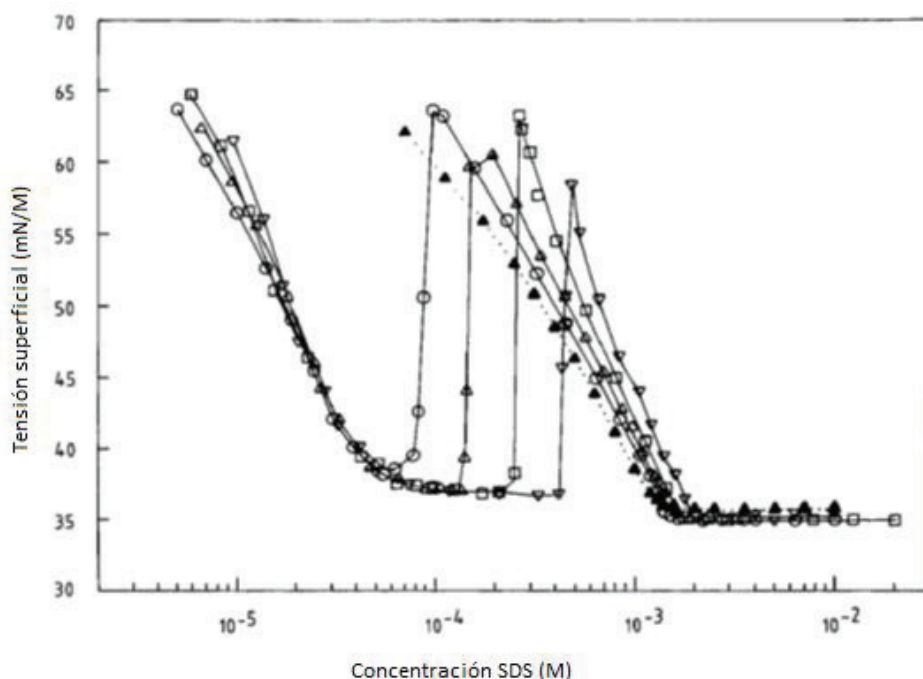


Figura 1. 22: Dependencia de la tensión superficial con la concentración de SDS para la adsorción de complejos PDADMAC-SDS desde disoluciones con fuerza iónica correspondientes a 0.1M de NaCl, para diferentes concentraciones de polímero: (\blacktriangle) 0 ppm, (\circ) 10 ppm, (\triangle) 20 ppm, (\square) 50 ppm, and (∇) 80 ppm. Adaptado de la referencia ²¹⁸.

Una explicación alternativa fue dada por Campbell et al.^{176, 219}, quienes encontraron que el pico estaba correlacionado con la aparición de agregados de gran tamaño en las proximidades de la zona de coacervación. Estos agregados disminuirían la cantidad de tensioactivo libre y por lo tanto se produciría un incremento en la tensión superficial. La combinación de medidas de tensión superficial con la reflexión de neutrones de las capas adsorbidas ha permitido una mejor explicación de la formación del pico en la isoterma de tensión superficial de los complejos polímero-tensioactivo.^{124, 161} Con este objetivo Campbell et al.¹⁷⁶ estudiaron las capas formadas por las disoluciones de los complejos PDADMAC+SDS en diferentes estados: recién mezclado, después de conservarlos almacenados

durante un tiempo y redispersados tras el tiempo de envejecimiento. Concluyeron que la existencia del pico de tensión superficial está inducida por la precipitación del tensioactivo y polímero desde la disolución debido a la formación de agregados de gran tamaño asociada a la falta de estabilidad en las proximidades de la región donde se alcanza el punto isoeléctrico de los complejos polímero-tensioactivo. Esta reducción de material tensioactivo en disolución se puede asociar también a un descenso en la cantidad de material total adsorbida en la interfase, tal y como indicaron los experimentos de reflexión de neutrones.¹⁷⁶ Cálculos teóricos basados en el exceso superficial de tensioactivo en la región del pico, considerando la ausencia de polímero en disolución apoyan el escenario descrito. Además, Campbell et al.¹⁷⁶ apuntaron a que las capas interfaciales formadas por polielectrolitos y tensioactivos son sistemas de no equilibrio, no pudiéndose acceder al equilibrio real de estos sistemas como consecuencia de un problema dinámico, dado que la las escalas de tiempos implicadas en el proceso de formación y precipitación de las partículas sólidas formadas presenta una dinámica extremadamente lenta.²¹⁹

Otros sistemas muestran la presencia de otros picos más sutiles en su perfil de tensión superficial. Por ejemplo los complejos formados por SDS y poli N-isopropilacrilamida (pNIPAm),^{220, 221} o poli(yoduro de vinil pirinidinio).²²² La presencia de picos en la tensión superficial ha sido observada también con otros sistemas polielectrolito-tensioactivo.²²³⁻²²⁶

En la actualidad, no existen datos exactos relativos a la relación entre las medidas de tensión superficial y la eficacia de las formulaciones cosméticas reales.. Sin embargo, varios estudios han puesto de manifiesto el descenso en la tensión superficial es importante para las aplicaciones de champús dado que favorece la detergencia y formación de espumas por parte de las formulaciones.²²⁷⁻²²⁹ Ireland et al.²²⁷ señalaron que una buena formulación cosmética debe producir un descenso en la tensión superficial hasta valores próximos a 40 mN/m. Krunali et al.²²⁹ estudiaron la tensión superficial de distintas formulaciones basadas en el tensioactivo SDS y encontraron un descenso en la tensión superficial hasta valores próximos a 31-34 mN/m. Kumar and Mali²²⁸ encontraron valores similares en su estudio comparativo entre la tensión superficial de formulaciones comerciales y las preparaciones del laboratorio.

La discusión anterior concierne al equilibrio en las propiedades de adsorción de las capas de complejos polielectrolito-tensioactivo en la interfase aire/agua. Sin embargo un conocimiento más profundo del comportamiento interfacial de estos sistemas requeriría del estudio de las cinéticas de adsorción y las propiedades reológicas superficiales de estas capas.^{225, 226} El interés del estudio de la reología interfacial de las capas de este tipo de compuestos con aplicaciones cosméticas se basa en la importancia de la viscoelasticidad interfacial en la estabilización de espumas.³⁵

Las capas formadas por la adsorción de complejos polielectrolito-tensioactivo muestran principalmente una respuesta elástica que se puede convertir en viscoelástica a altas concentraciones de tensioactivo. En el caso de complejos PDADMAC-SDS a la concentración más baja de tensioactivo, la parte real del módulo viscoelástico excede la contribución viscosa de la respuesta reológica por más de un orden de magnitud.²³⁰ El aumento de la concentración de tensioactivo lleva a un aumento de la parte real hasta una concentración límite donde tiene lugar una caída abrupta de la elasticidad superficial. Este comportamiento puede explicarse como un resultado de la formación de capas bidimensionales más o menos inhomogéneas con una baja densidad superficial, siendo estabilizadas por interacciones hidrofóbicas entre las colas de los tensioactivos, lo que induce rigidez al aumentar la concentración de tensioactivo. Las capas bidimensionales se rompen bajo condiciones que lleven a la neutralización de la

carga efectiva de la capa de polímero por la unión del tensioactivo. Esto causa una caída en la elasticidad. Un mayor aumento de la concentración del tensioactivo, lleva a la formación de agregados tridimensionales con bajo grado de empaquetamiento que causa de nuevo un descenso en la elasticidad. Generalmente se puede considerar que la respuesta reológica de este tipo de sistemas queda gobernada por la formación y densificación de capas interfaciales 2D/3D y la formación de microgeles interfaciales. La figura Figura 1. 23 muestra una gráfica típica del cambio en la parte real de la elasticidad dilacional de complejos PDADMAC-SDS al aumentar la concentración de SDS.²²⁵

Se han referido otros sistemas polielectrolito-tensioactivo que describen comportamiento similar al de los complejos PDADMAC-SDS,²³⁰ tales como PEI-SDS²³¹ y poli(cloruro de vinilpiridinio) (PVPCI)-SDS.²³² Es importante resaltar que los valores iniciales de elasticidad encontrados para estos sistemas son relativamente altos (cerca de 50 mN/m) y pueden alcanzar valores de 150 – 200 mN/m en sus máximos.²²⁵

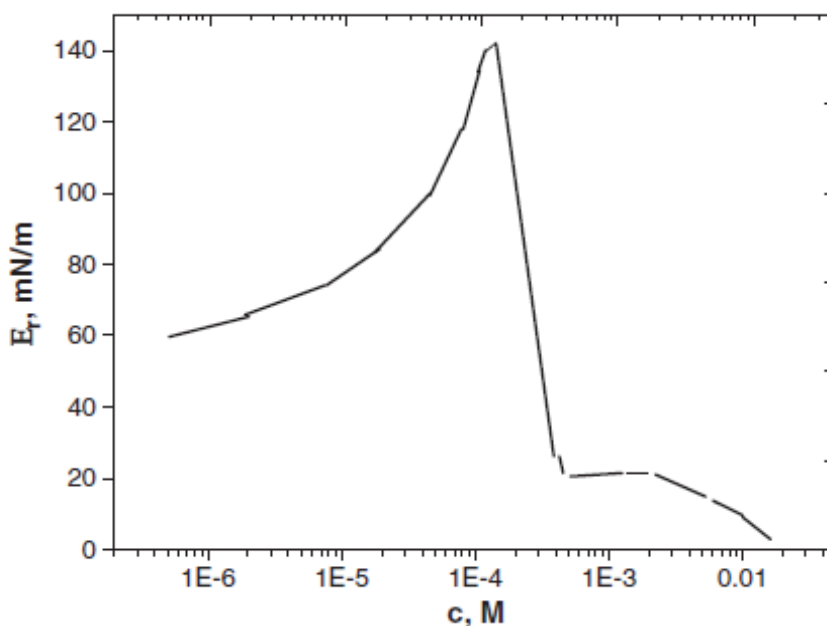


Figura 1. 23: Dependencia de la parte real de la elasticidad dilacional superficial con la concentración de SDS de los complejos PDADMAC-SDS. Adaptado de la referencia 225.

1.7.4 Adsorción sobre superficies sólidas

La adsorción de complejos polímero-tensioactivo sobre superficies sólidas depende de las variables ya discutidas en las Secciones anteriores,²³³ y de si la composición de la disolución está cercana a la región donde el sistema coacerva o precipita. Además no se puede descartar la adsorción competitiva entre tensioactivo, polímeros y complejos sobre las superficies.¹⁹⁶

La cantidad adsorbida de los complejos polímero-tensioactivo aumenta con la concentración de tensioactivo hasta alcanzar una meseta en la región de coacervación. La adsorción durante las etapas iniciales (menores concentraciones de tensioactivo) queda regida por la interacción del polímero con la superficie.^{234, 235} Dedinaite et al.²³⁴ señalaron que en este rango de concentraciones la incorporación de las moléculas de tensioactivo es baja. Un aumento en la concentración de tensioactivo en la disolución induce un aumento en su incorporación en la capa adsorbida. El nivel máximo de adsorción encontrado en la región de coacervación va seguido de un descenso en la cantidad adsorbida cuando se da un aumento mayor de la concentración de tensioactivo. En general, el descenso en la solubilidad de los complejos aumenta la adsorción de estos sobre las superficie sólida.^{236, 237} Más allá de la región de coacervación, la cantidad adsorbida decrece debido a la mayor solubilidad de los complejos. Terada et al.²³⁶ señalaron que la explicación anterior es válida para explicar la adsorción de los sistemas *JR400*-SDS y *Quatrisoft LM-200*-SDS independientemente de cual sea la naturaleza del sustrato (por ejemplo sílice hidrofobizada o hidrofílica). El comportamiento descrito puede comprenderse teniendo en cuenta que según el tensioactivo se une a las cadenas del polielectrolito su solubilidad decrece debido al descenso en su densidad de carga, y como consecuencia aumenta la cantidad adsorbida. La sobrecompensación de la carga del polielectrolito que tiene lugar más allá de la región de coacervación da lugar a un descenso en la cantidad de material adsorbida debido a las interacciones electrostáticas entre los complejos adsorbidos.²³⁵ Este control electrostático quedó probado para la adsorción de diferentes complejos formados por SDS y copolímeros de vinilpirrolidona y vinilimidazol cuaternizado (PVP/PQVI) que presentan distinta densidad de carga.²³⁵ Cuando se considera la adsorción de polímero-tensioactivo sobre el cabello (0.1% en peso de *JR* y 0.1% en peso de SDS), los complejos adsorbidos permanecen unidos a la superficie del cabello casi irreversiblemente y tras el lavado con agua sólo un 30% de la cantidad total adsorbida es eliminada.¹⁵¹

La fuerza iónica tiene un papel fundamental en el proceso de adsorción por el efecto de apantallado en la carga y la consecuente alteración de las interacciones electrostática. Esto último afecta a la cantidad adsorbida ya que puede modificar la composición de los agregados en disolución, provocando un desplazamiento en el equilibrio entre la adsorción y la agregación en disolución. Debe mencionarse un descenso en la repulsión electrostática en la disolución que puede favorecer la agregación en disolución frente a la adsorción.²³⁵

En contraste con la cantidad de material adsorbida, el espesor de la capa adsorbida muestra un crecimiento continuo al aumentar la concentración de tensioactivo. Esto se puede explicar mediante el hinchado de las capas adsorbidas debido al exceso de las micelas polión-tensioactivo. La Figura 1. 24 muestra la dependencia de la cantidad adsorbida y espesor de la capa con la concentración de tensioactivo de los compuestos formados por SDS y polímeros cargados. Los polímeros estudiados tales como hidroxipropilacrilato / dimetilaminoetil metacrilato (HPA / DMAM), hidroxietilacrilato / cloruro de metacrilamido propil trimetilamonio (HEA / MAPTAC) y acrilamida /c loruro de metacrilamido propil trimetilamonio (AA / MAPTAC) o hidroxietilcelulosa UCARE LR-30 M unido a cloruro de hidroxietil trimetilamonio (cat-HEC LR30M) presentan distintos niveles de hidrofobicidad.²³⁷

Clauzel et al.²³⁷ mostraron que la hidrofobicidad del polímero y del tensioactivo controlan la cantidad adsorbida. Mostraron que los polímeros hidrofóbicos se unían más fuertemente a las superficies hidrofílicas. El efecto de la adición de SDS sobre la adsorción de polímeros de la familia *JR* sobre superficies de queratina (cargada negativamente) es una importante ilustración de la adsorción de

estos sistemas de importancia en aplicaciones prácticas en el campo de la cosmética.^{87, 238} La adición de pequeñas cantidades de tensioactivo da lugar a una reducción progresiva en la adsorción del polímero debido a la neutralización de su densidad de carga. Por otro lado, la adsorción del polímero se restablece a altas cantidades de SDS, tras la región de precipitación.²³⁹

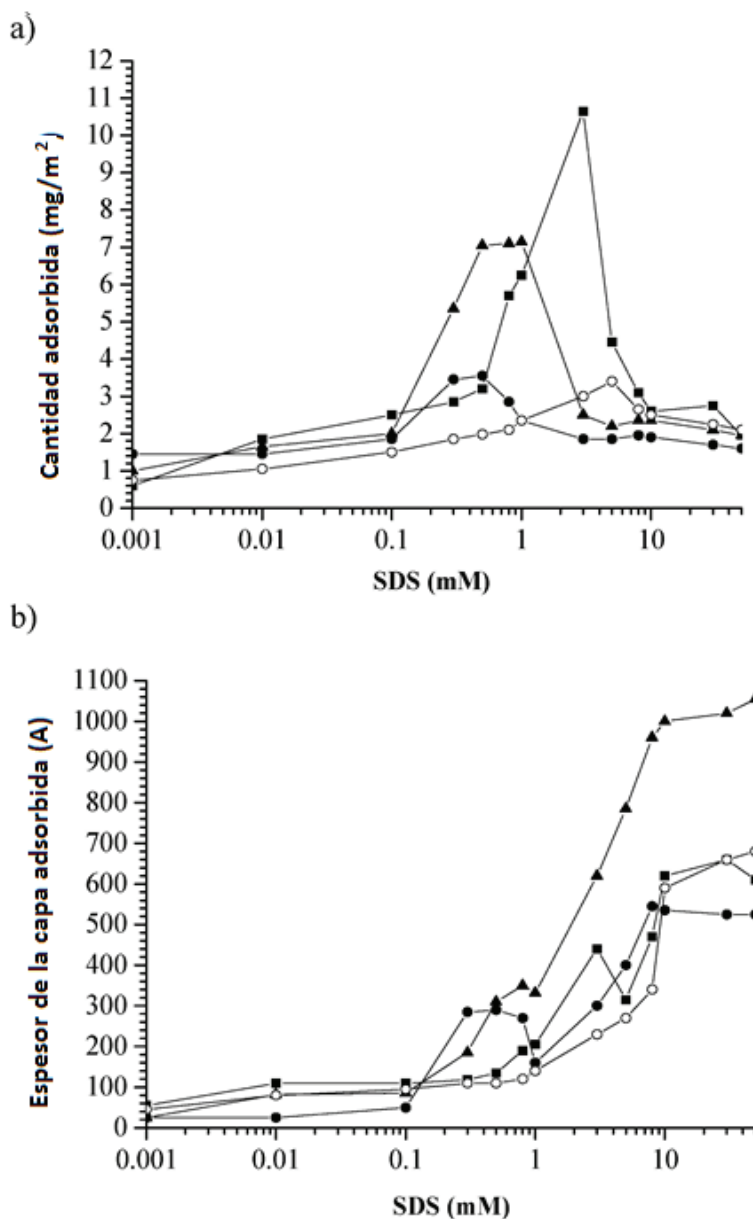


Figura 1. 24: Dependencia con la concentración de tensioactivo de la cantidad adsorbida (a) y el espesor (b) de las capas de polielectrolito-tensioactivo sobre superficies de sílice formada por SDS y distintos copolímeros. HPA/DMAM (●), HEA/MAPTAC (▲), AA/MAPTAC (■), y cat-HEC (○). Adaptado de la referencia 237.

Hay que destacar la existencia de una estrecha correspondencia entre la adsorción del complejo polielectrolito-tensioactivo sobre las superficies sólidas y las medidas de turbidez de los mismos complejos en disolución. En general, las dispersiones con alta turbidez provocan las mayores adsorciones. Teniendo en cuenta este hecho, es posible hacer alguna predicción sobre el comportamiento de adsorción mediante simples medidas de turbidez.

Desafortunadamente, los estudios sistemáticos de la adsorción de los sistemas polímero-tensioactivo de interés cosmético en la interfase sólido/líquido son todavía escasos.

1.8 SUPERFICIES MODELO FRENTE A CABELLO REAL

Las aplicaciones en el desarrollo de productos de cuidado capilar y formulaciones cosméticas en general, están basadas en la adsorción de mezclas polímero-tensioactivo con el objetivo de depositar complejos insolubles sobre superficies sólidas.^{240, 241} La mayor parte del conocimiento sobre el efecto de acondicionado se basa en un complejo mecanismo de adsorción al azar de polímeros sobre la superficie cargada negativamente de cabello humano en presencia de tensioactivos.¹⁴ La complejidad del asunto requiere más información sobre las características físico-químicas intrínsecas de las películas delgadas de polímero cuando se adsorben desde disolución, y del papel que desempeña el agua coadsorbida en el efecto acondicionador de lubricación resultante.²⁶ En cualquier caso, debido a la complejidad estructural de las fibras capilares, la eficiencia del polímero en el acondicionamiento no depende sólo de su adsorción sobre la superficie de las fibras, la penetración y unión de polímeros entre fibras también presentan un papel importante.³⁰

Las diferencias en la adsorción de polímeros sobre diferentes superficies modelo son relevantes para las aplicaciones cosméticas debido a la bien conocida heterogeneidad química de las fibras del cabello. En un sustrato cosmético tal como el cabello, la cantidad y distribución de los grupos químicos cambia en función de los tratamientos previos o como resultado de la exposición a factores ambientales que puedan romper la capa lipídica protectora de la superficie. Estas condiciones tienen un impacto sobre la distribución y de cargas en la superficie y por tanto su interacción con los polímeros.

El AFM es una valiosa herramienta para caracterizar la adsorción de polímeros sobre la superficie del cabello.^{9, 105} En la Figura 1. 25 se muestran imágenes de cabello de origen caucásico. Este cabello ha sido previamente oxidado, lo que representa la condición más común en el cabello estropeado. Las imágenes se han tomado antes y después de aplicar una disolución de un polímero acondicionador y el posterior aclarado con agua. Se puede observar como el polímero adsorbido modifica la topografía natural del cabello. A partir de estos estudios se ha estimado que se ha depositado una película polimérica de unos 100nm de espesor sobre el cabello. El espesor es a menudo más pequeño pero el efecto sigue detectándose fácilmente. En el panel inferior de la Figura 1. 25 se observa que la distribución de las fuerzas de fricción medias decrece cuando se aplica una formulación acondicionadora (*JR400*-tensioactivo). Hay que destacar que la fricción disminuye más tras el proceso de aclarado debido a la eliminación de agregados.

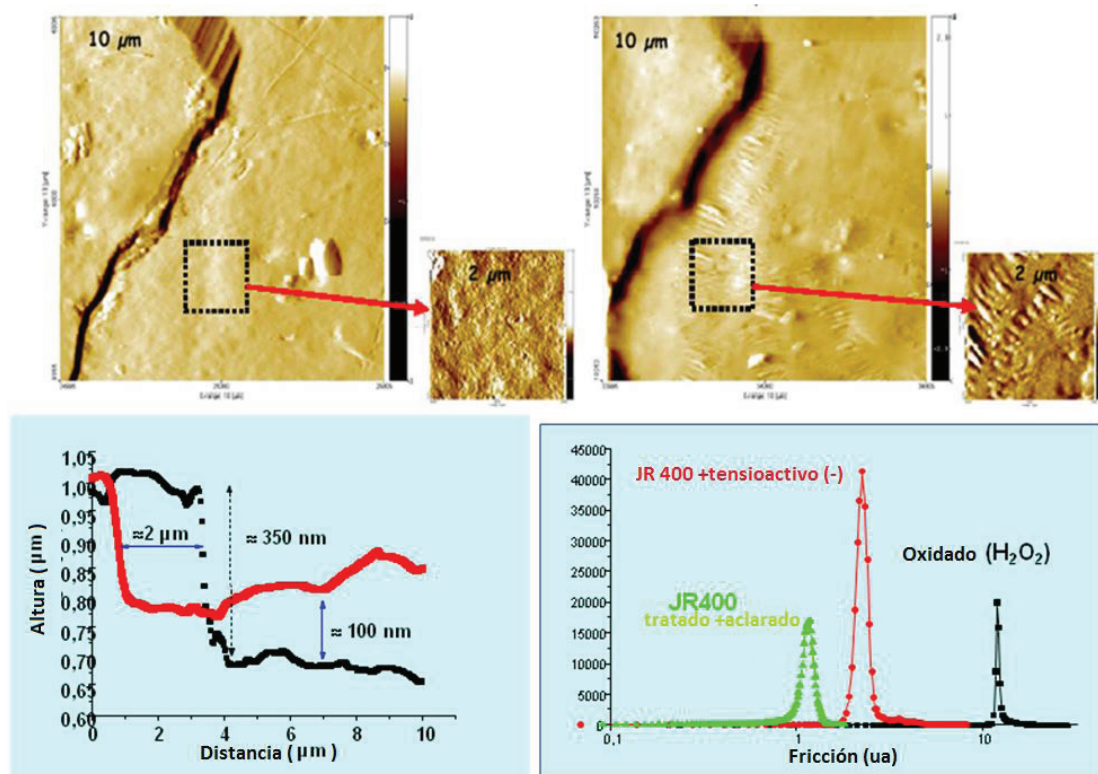


Figura 1. 25: Imágenes de AFM de cabello caucásico oxidado (panel superior): imágenes del cabello antes (imagen de la izquierda) y después (imagen de la derecha) de aplicar una disolución polimérica acondicionadora in situ y aclarando con agua. Curvas de fuerza (panel inferior) para las dos situaciones descritas en el panel superior (Figura de la izquierda) y perfiles de fricción del cabello sin tratar y tras distintos tratamientos (Figura de la derecha).

1.9BLIBIOGRAFÍA

1. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons: Chichester, 2002.
2. Guzmán, E.; Ritacco, H.; Ortega, F.; Svitova, T.; Radke, C. J.; Rubio, R. G., Adsorption Kinetics and Mechanical Properties of Ultrathin Polyelectrolyte Multilayers: Liquid-Supported versus Solid-Supported Films. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 7128.
3. Netz, R. R.; Andelman, D., Neutral and charged polymers at interfaces. *Phys. Rep.* **2003**, 380, 1.
4. Linse, P.; Källrot, N., Polymer Adsorption from Bulk Solution onto Planar Surface: Effect of Polymer Flexibility and Surface Attraction in Good Solvent. *Macromolecules* **2010**, 43, 2054.
5. Cohen-Stuart, M. A., Kinetics of polyelectrolyte adsorption. *J. Phys.: Cond. Matt.* **1997**, 9, 7767.
6. Maestro, A.; Guzmán, E.; Chuliá, R.; Ortega, F.; Rubio, R. G.; Miller, R., Fluid to soft-glass transition in a quasi-2D system: thermodynamic and rheological evidences for a Langmuir monolayer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 9534.

7. Szilagyi, I.; Trefalt, G.; Tiraferri, A.; Maroni, P.; Borkovec, M., Polyelectrolyte adsorption, interparticle forces, and colloidal aggregation. *Soft Matter* **2014**, 10, 2479.
8. Hubbell, J. A., Bioactive biomaterials. *Curr. Opin. Biotech.* **1999**, 10, 123.
9. Baghdadli, N.; Luengo, G. S., A Closer Look at the Complex Hydrophilic / Hydrophobic Interactions Forces at the Human Hair Surface. *J. Phys.: Conference Series* **2008**, 100, 052034.
10. Luengo, G.; Galliano, A.; Dubief, C., In *Aqueous Lubrication: Natural and Biomimetic Approaches*, Spencer, N., Ed. World Scientific Publishing Ltd.: Londres, 2014.
11. Faucher, J. A.; Goddard, E. D.; Hannan, R. B., Sorption and Desorption of a Cationic Polymer by Humans Hair: Effects of Salt Solutions. *Text. Res. J.* **1977**, 47, 616.
12. Goddard, E. D.; Schmitt, R. L., Atomic force microscopy investigations into the adsorption of cationic polymers. *Cosmetic and Toiletries* **1994**, 109, 55.
13. Bouillon, C.; Wilkinson, J., *The Science of Hair Care*. Taylor & Francis: Boca Raton-Florida, 2005.
14. Hössel, P.; Dieing, R.; Nörenberg, R.; Pfau, A.; Sander, R., Conditioning polymers in today's shampoo formulations - efficacy, mechanism and test methods. *Int. J. Cosmetic Sci.* **2000**, 22, 1.
15. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Cazeneuve, C.; Luengo, G. S.; Rubio, R. G., Adsorption of Conditioning Polymers on Solid Substrates with Different Charge Density. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2011**, 3, 3181.
16. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Luengo, G. S.; Rubio, R. G., Effect of the molecular structure on the adsorption of conditioning polyelectrolytes on solid substrates. *Colloids Surf. A* **2011**, 375, 209.
17. Guzmán, E.; Ortega, F.; Prolongo, M. G.; Starov, V. M.; Rubio, R. G., Influence of the molecular architecture on the adsorption onto solid surfaces: comb-like polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 16416.
18. Robbins, C. R., Chemical Composition of Different Hair Types. In *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, Robbins, C. R., Ed. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 2012; pp 105-177.
19. Robbins, C. R., *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*. Springer: Berlin-Heidelberg, 2012.
20. Yorimoto, N.; Naito, S., *Physical and chemical properties of integral lipids in hair cell membrane complex*. Proc. Int. Symp. Fiber Sci. Technol.; Tokohama, 1994; p 215.
21. Breakspear, S.; Smith, J. R.; Luengo, G., Effect of the covalently linked fatty acid 18-MEA on the nanotribology of hair's outermost surface. *J. Struct. Biol.* **2005**, 149, 235.
22. Huson, M.; Evans, D.; Church, J.; Hutchinson, S.; Maxwell, J.; Corino, G., New insights into the nature of the wool fibre surface. *J. Struct. Biol.* **2008**, 163, 127.
23. Bhushan, B., *Biophysics of Human Hair*. Springer: Berlin-Heidelberg, 2010.
24. Castanet, J.; Ortonne, J. P., Hair melanin and hair color. *Exs* **1997**, 78, 209.
25. Wei, G. H.; Bhushan, B.; Torgerson, P. M., Nanomechanical characterization of human hair using nanoindentation and SEM. *Ultramicroscopy* **2005**, 105, 248.
26. Robbins, C. R., *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*. Springer-Verlag: New York, 2002.
27. Chen, N.; Bhushan, B., Morphological, nanomechanical and cellular structural characterization of human hair and conditioner distribution using torsional resonance mode with an atomic force microscope. *J. Microscopy* **2005**, 220, 96.
28. La Torre, C.; Bhushan, B.; Yang, J. Z.; Torgerson, P. M., Nanotribological effects of silicone type, silicone deposition level, and surfactant type on human hair using atomic force microscopy. *J. Cosmetic Sci.* **2006**, 57, 37.
29. Schueller, R.; Romanowski, P., *Conditioning Agents for Hair and Skin*. Marcel Dekker, Inc: New York, 1999.
30. Goddard, E. D.; Faucher, J. A.; Scott, R. S.; Turnery, M. E., Adsorption of Polymer JR on Keratinous Surfaces-Part III. *J. Soc. Cosmetic Chem.* **1975**, 26, 539.

31. Grote, M. B.; Russell, G. D. Shampoo compositions. USA: Procter & Gamble Co.; 1986..
32. Robbins, C. R., *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2012.
33. Wells, R. L.; Johnson, E. S. Shampoo containing a cationic guar derivative. USA: Procter & Gamble Co.; 2005.
34. Im, S. H., Shampoo compositions. In *Handbook of hair in health and disease*, Preedy, V. R., Ed. Wageningen Academic Publishers: Wageningen, 2012; pp. 433-476.
35. Goddard, E. D.; Gruber, J. V., *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*. Marcel Dekker, Inc.: Basel, 1999.
36. Kleinschmidt, F.; Stutbenrauch, C.; Delacotte, J.; von Klitzing, R.; Langevin, D., Stratification of foam films containing polyelectrolytes. Influence of the polymer backbone's rigidity. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 3972.
37. Flick, E. W., *Cosmetic and Toiletry Formulations*. Noyes Publications/William Andrew Publishing: Norwich, 2001.
38. Fleer, G. J.; Stuart, M. A. C.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vincent, B., *Polymer at Interfaces*. Chapman & Hall: London, 1993.
39. Andelman, D.; Joanny, J. F., Polyelectrolyte adsorption. *C. R. Acad. Sci. Paris* **2000**, 1, 1153-.
40. Borukhov, I.; Andelman, D.; Orland, H., Polyelectrolyte Solutions between Charged Surfaces. *Europhys. Lett.* **1995**, 32, 499.
41. Borukhov, I.; Andelman, D.; Orland, H., Scaling Laws of Polyelectrolyte Adsorption. *Macromolecules* **1998**, 31, 1665.
42. Joanny, J. F., Polyelectrolyte adsorption and charge inversion. *Eur. Phys. J. B* **1999**, 9, 117.
43. Châtellier, X.; Joanny, J.-F., Adsorption of Polyelectrolyte Solutions on Surfaces: A Debye-Hückel Theory. *J. Phys. II France* **1996**, 6, 1669.
44. Papenhuijzen, J.; Van der Schee, H. A.; Fleer, G. J., Polyelectrolyte adsorption: I. A new lattice theory. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 104, 540.
45. Evers, O. A.; Fleer, G. J.; Scheutjens, J. M. H. M.; Lyklema, J., Adsorption of weak polyelectrolytes from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 111, 446.
46. van der Steeg, H. G. M. ; Cohen Stuart, M. A.; Keizer, A.; Bijsterbosch, B. H., Polyelectrolyte adsorption: a subtle balance of forces. *Langmuir*. **1992**, 8, 2538.
47. Linse, P., Adsorption of weakly charged polyelectrolyte at oppositely charged surfaces. *Macromolecules* **1996**, 29, 326.
48. Dobrynin, A. V.; Deshkovski, A.; Rubinstein, M., Adsorption of Polyelectrolytes at an Oppositely Charged Surface. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 3101.
49. Dobrynin, A. V.; Deshkovski, A.; Rubinstein, M., Adsorption of Polyelectrolytes at Oppositely Charged Surfaces. *Macromolecules* **2001**, 34, 3421.
50. Andrey V. Dobrynin; Michael Rubinstein, Theory of polyelectrolytes in solutions and at interfaces. *Progr. Polym. Sci.* **2005**, 30, 1049.
51. Shklovskii, B. I., Wigner Crystal Model of Counterion Induced Bundle Formation of Rodlike Polyelectrolytes. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3268.
52. Perel, V. I.; Shklovskii, B. I., Screening of a macroion by multivalent ions: a new boundary condition for the Poisson-Boltzmann equation and charge inversion. *Physica A* **1999**, 274, 446.
53. Grosberg, A. Y.; Nguyen, T. T.; Shklovskii, B. I., Colloquium: the physics of charge inversion in chemical and biological systems. *Rev. Mod. Phys.* **2002**, 74, 329.
54. Cohen-Stuart, M. A.; Hoogendam, C. W.; Keizer, A., Kinetics of polyelectrolyte adsorption. *J. Phys.: Cond. Matt.* **1997**, 9, 7767.

55. Fleer, G. J., Polyelectrolyte brushes and polyelectrolyte adsorption layers. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 936.
56. Evans, J., Random and cooperative sequential adsorption. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 1281.
57. Adameczyk, Z.; Warszynski, P., Role of electrostatic interactions in particle adsorption. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, 634, 1.
58. Semmler, M.; Mann, E. K.; Ricka, J.; Borkovec, M., Diffusional deposition of charged latex particles on water-solid interfaces at low ionic strength. *Langmuir* **1998**, 14, 5127.
59. Panwar, A. S.; Kumar, S., Brownian dynamics simulations of polyelectrolyte adsorption in shear flow. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 154902.
60. Lei, W.; Haojun, L.; Jianzhong, W., Electrostatic origins of polyelectrolyte adsorption: Theory and Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 044906.
61. Dobrynin, A.V., Theory and simulations of charged polymers: From solution properties to polymeric nanomaterials. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, 13, 376.
62. Linse, P., Adsorption of Weakly Charged Polyelectrolytes at Oppositely Charged Surfaces *Macromolecules* **1996**, 29, 326.
63. Carrillo, J.-M. Y.; Dobrynin, A. V., Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Adsorption. *Langmuir* **2007**, 23, 2472.
64. Wang, L.; Liang, H.; Wu, J., Electrostatic origins of polyelectrolyte adsorption: Theory and Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 044906.
65. Narambuena, C. F.; Beltramo, D. M.; Leiva, E. P. M., Polyelectrolyte Adsorption on a Charged Surface. A Study by Monte Carlo Simulations *Macromolecules* **2007**, 40, 7336.
66. Nunes, S. C. C.; Tânia F. G. G. Cova; Pais, A. A. C. C., A new perspective on correlated polyelectrolyte adsorption: Positioning, conformation, and patterns. *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 054906.
67. Messina, R., Effect of image forces on polyelectrolyte adsorption at a charged surface. *Phys. Rev. E* **2004**, 70, 051802.
68. Adamson, A. W.; Gast, A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley-Interscience: New York, 1997.
69. Llamas, S.; Mendoza, A. J.; Guzman, E.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Salt effects on the air/solution interfacial properties of PEO-containing copolymers: Equilibrium, adsorption kinetics and surface rheological behavior. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 400, 49.
70. Mucic, N.; Javadi, A.; Kovalchuk, N. M.; Aksenenko, E. V.; Miller, R., Dynamics of interfacial layers: Experimental feasibilities of adsorption kinetics and dilational rheology. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, 168, 167.
71. Filippova, N., Adsorption of Polyelectrolyte on Planar Surfaces. *Chem. Eng. Comm.* **1998**, 167, 181.
72. Jiang, F.; Kittle, J. D.; Tan, X.; Esker, A. R.; Roman, M., Effects of Sulfate Groups on the Adsorption and Activity of Cellulases on Cellulose Substrates. *Langmuir* **2013**, 29, 3280.
73. Fleer, G. J.; Cohen Stuart, M. A.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vicent, B., *Polymer at Interfaces*. Chapman&Hall: Cambridge, 1993.
74. Lyklema, J., *Fundamentals of interface and colloid science: solid-liquid interfaces*. Academic Press: Londres, 1995.
75. Guzmán, E.; San Miguel, V.; Peinado, C.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Polyelectrolyte multilayers containing triblock copolymers of different charge densities. *Langmuir* **2010**, 26, 11494.
76. Guzmán, E.; Ritacco, H.; Rubio, J. E. F.; Rubio, R. G.; Ortega, F., Salt-induced changes in the growth of polyelectrolyte layers of poly(diallyl-dimethylammonium chloride) and poly(4-styrene sulfonate of sodium). *Soft Matter* **2009**, 5, 2130.

77. Guzmán, E.; Cavallo, J. A.; Chuliá-Jordán, R.; Gómez, C.; Strumia, M. C.; Ortega, F.; Rubio, R. G., pH-Induced Changes in the Fabrication of Multilayers of Poly(acrylic acid) and Chitosan: Fabrication, Properties, and Tests as a Drug Storage and Delivery System. *Langmuir* **2011**, 27, 6836.
78. Salomaki, M.; Vinokurov, I. A.; Kankare, J., Effect of Temperature on the Buildup of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2005**, 21, 11232.
79. Samoshina, Y.; Nylander, T.; Claesson, P.; Schillén, K.; Iliopoulos, I.; Lindman, B., Adsorption and Aggregation of Cationic Amphiphilic Polyelectrolytes on Silica. *Langmuir* **2005**, 21, 2855.
80. Samoshina, Y.; Nylander, T.; Shubin, V.; Bauer, R.; Eskilsson, K., Equilibrium Aspects of Polycation Adsorption on Silica Surface: How the Adsorbed Layer Responds to Changes in Bulk Solution *Langmuir* **2005**, 21, 5872.
81. Rojas, O. J.; Ernstsson, M.; Neuman, R. D.; Claesson, P. M., Effect of Polyelectrolyte Charge Density on the Adsorption and Desorption Behavior on Mica. *Langmuir* **2002**, 18, 1604.
82. Guzmán, E.; Ortega, F.; Prolongo, M. G.; Rubio, M. A.; Rubio, R. G., On the Way to Functional Coatings: Polyelectrolyte Multilayers. *J. Mat. Sci. Eng. U.S.A.* **2010**, 4, (10), 1.
83. Schoeler, B.; Kumaraswamy, G.; Caruso, F., Investigation of the Influence of Polyelectrolyte Charge Density on the Growth of Multilayer Thin Films Prepared by the Layer-by-Layer Technique. *Macromolecules* **2002**, 35, 889.
84. Schoeler, B.; Poptoshev, E.; Caruso, F., Growth of Multilayer Films of Fixed and Variable Charge Density Polyelectrolytes: Effect of Mutual Charge and Secondary Interactions. *Macromolecules* **2003**, 36, 5258.
85. Geary, N.; Hughes, K.; Brown, M.; Coffindaffer, T.; Asante, A.; Wells, R. Conditioning shampoo compositions containing select cationic conditioning polymers. USA: Procter & Gamble Co.; 2003.
86. Wood, C.; Basilan, J.; Rausch, M.; Knab, A.; Seidel, S., Luviquat Sensation: Conditioning Polymer for Unique Sensory Experience. *Cosmetic Sci Tech* **2009**, 131.
87. Faucher, J. A.; Goddard, E. D., Influence of surfactants on the sorption of a cationic polymer by keratinous substrates. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, 55, 313.
88. Okubo, T.; Suda, M., Absorption of polyelectrolytes on colloidal surfaces as studied by electrophoretic and dynamic light-scattering techniques. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 213, 565.
89. Singer, J. M.; Baek, J. Hair styling compositions containing a silicone elastomer and a non-aqueous polar solvent. USA: L'Oreal; 2007.
90. Tuo, X.; Chen, D.; Cheng, H.; Wang, X., Fabricating Water-Insoluble Polyelectrolyte into Multilayers with Layer-by-layer Self-assembly. *Polymer Bulletin* **2005**, 54, 427.
91. Kamineni, V. K.; Lvov, Y. M.; Dobbins, T. A., Layer-by-Layer Nanoassembly of Polyelectrolytes Using Formamide as the Working Medium. *Langmuir* **2007**, 23, 7423.
92. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B., Factors Controlling the Growth of Polyelectrolyte Multilayers. *Macromolecules* **1999**, 32, 8153.
93. Buron, C. C.; Filiâtre, C.; Membrey, F.; Bainier, C.; Buisson, L.; Charraut, D.; Foissy, A., Surface morphology and thickness of a multilayer film composed of strong and weak polyelectrolytes: effect of the number of adsorbed layers, concentration and type of salts. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2611.
94. Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B., Formation of polyelectrolyte-surfactant complexes on surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 123–126, 105.
95. Goddard, E. D., Substantivity through cationic substitution. *Cosmet. Toilet.* **1987**, 102, 71.
96. Decher, G.; Schlenoff, J. B., *Multilayer Thin Films-Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*. Wiley-VCH Verlag: Berlin, 2003.
97. Villiers, M. M. d.; Otto, D. P.; Strydom, S. J.; Lvov, Y. M., Introduction to nanocoatings produced by layer-by-layer (LbL) self-assembly. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2011**, 63, 701.

98. Findlay, P. H.; Jones, C.; Kukuji, D. Polymers and their use. USA: Procter & Gamble Co.;2003.
99. Lavallo, P.; Voegel, J.-C.; Vautier, D.; Senger, B.; Schaaf, P.; Ball, V., Dynamic Aspects of Films Prepared by a Sequential Deposition of Species: Perspectives for Smart and Responsive Materials. *Adv. Mat.* **2011**, 23 1191.
100. Leontidis, E., Hofmeister Anion Effects on Surfactant Self-Assembly and the Formation of Porous Solids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 81.
101. Zhang, Y.; Cremer, P. S., Chemistry of Hofmeister Anions and Osmolytes. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, 61, 63.
102. Salomäki, M.; Tervasmäki, P.; Areva, S.; Kankare, J., The Hofmeister Anion Effect and the Growth of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2004**, 20, 3679.
103. Long, Y.; Wang, T.; Liu, L.; Liu, G.; Zhang, G., Ion Specificity at a Low Salt Concentration in Water–Methanol Mixtures Exemplified by a Growth of Polyelectrolyte Multilayer. *Langmuir* **2013**, 29, 3645.
104. Preedy, V., *Hand Book of hair in health and disease*. Wageningen Academic Publisher: Wageningen, 2012.
105. Luengo, G.; Leroy, F., The Science of Beauty on a small scale. Nanotechnologies applied to Cosmetic Science. In *Applied Scanning Probe Methods*, Bhushan, B.; H.Fuchs; Kawata, S., Eds. Springer-Verlag: New York, 2004; pp 363-387.
106. Dupres, V.; Langevin, D.; Guenoun, P.; Checco, A.; Luengo, G.; Leroy, F., Wetting And Electrical Properties Of The Human Hair Surface : Delipidation Observed At The Nanoscale. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 306, 34.
107. Levin, Y., Electrostatic correlations: from plasma to biology. *Rep. Progr. Phys.* **2002**, 65, 1577.
108. Shin, Y.; Roberts, J. E.; Santore, M. M., The Relationship between Polymer/Substrate Charge Density and Charge Overcompensation by Adsorbed Polyelectrolyte Layers. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 247, 220.
109. Schlenoff, J. B.; Dubas, S. T., Mechanism of Polyelectrolyte Multilayer Growth: Charge Overcompensation and Distribution. *Macromolecules* **2001**, 34, 592.
110. Vaccaro, A.; Hierrezuelo, J.; Skarba, M.; Galletto, P.; Kleimann, Jr.; Borkovec, M., Structure of an Adsorbed Polyelectrolyte Monolayer on Oppositely Charged Colloidal Particles. *Langmuir* **2009**, 25, 4864.
111. Samoshina, Y.; Diaz, A.; Becker, Y.; Nylander, T.; Lindman, B., Adsorption of cationic, anionic and hydrophobically modified polyacrylamides on silica surfaces. *Colloids Surf A* **2003**, 231, 11.
112. Enarsson, L.-E.; Wägberg, L., Adsorption Kinetics of Cationic Polyelectrolytes Studied with Stagnation Point Adsorption Reflectometry and Quartz Crystal Microgravimetry. *Langmuir* **2008**, 24, 7329.
113. Gorbovitskii, S. E.; Golovanov, E. D., The origin, biochemical composition and physiology of skin tissue fluid. *Vestn. Dermatol. Venerol.* **1972**, 46, 3.
114. Clay, R. C.; Cook, K.; Routh, J. I., Studies in the Composition of Human Hair. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 60, 2709.
115. Jones, L. N.; Rivett, D. E., 18-Methyleicosanoic acid in the structure and formation of mammalian hair fibres. *Micron* **1997**, 28, 469.
116. Coderch, L.; Méndez, S.; Barba, C.; Pons, R.; Martí, M.; Parra, J. L., Lamellar rearrangement of internal lipids from human hair. *Chem. Phys. Lipids* **2008**, 155, 1.
117. Smith, J.; Swift, J., Maple syrup urine disease hair reveals the importance of 18-methyleicosanoic acid in cuticular delamination. *Micron* **2005**, 36, 261.
118. Naderi, A.; Iruthayaraj, J.; Pettersson, T.; Makuska, R.; Claesson, P.M., Effect of Polymer Architecture on the Adsorption Properties of a Nonionic Polymer. *Langmuir* **2008**, 24, 6676.
119. Olanya, G.; Iruthayaraj, J.; Poptoshev, E.; Makuska, R.; Vareikis, A.; Claesson, P.M., Adsorption Characteristics of Bottle-Brush Polymers on Silica: Effect of Side Chain and Charge Density. *Langmuir* **2008**, 24, 5341.

120. Richter, R. P.; Brisson, A. R., Following the formation of supported lipid bilayers on mica - a study combining AFM, QCM-D and ellipsometry. *Biophys. J.* **2005**, 88, 3422.
121. Bhushan, B., *Biophysics of Human Hair. Structural, Nanomechanical, and Structural Studies*. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 2010.
122. S. Schwarz; J. Nagel; A. Janke; W. Jaeger; S. Bratskaya, Adsorption of Polyelectrolytes with Hydrophobic Parts. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2006**, 132, 102.
123. Jachowicz, J., Evaluating Effects of Conditioning Formulations on Hair. In *Conditioning Agents for Hair and Skin*, Schueller, R.; Romanowski, P., Eds. Marcel Dekker Inc.: New York, 1999; pp 301-336.
124. Dupres, V.; Camesano, T.; Langevin, D.; Checco, A.; Guenoun, P., Atomic force microscopy imaging of hair: correlations between surface potential and wetting at the nanometer scale. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 269, 329.
125. Vörös, J., The Density and Refractive Index of Adsorbing Protein Layers. *Biophys. J.* **2004**, 87, 553.
126. Guzmán, E.; Ritacco, H. A.; Ortega, F.; Rubio, R. n. G., Growth of Polyelectrolyte Layers Formed by Poly(4-styrenesulfonate sodium salt) and Two Different Polycations: New Insights from Study of Adsorption Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 15474.
127. Kawaguchi, M.; Takahashi, A., Polymer adsorption at solid-liquid interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, 37, 219.
128. Lu, J. R.; Thomas, R. K.; Penfold, J., Surfactant layers at the air/water interface: structure and composition. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, 84, 143.
129. Laschitsch, A.; Menges, B.; Johannsmann, D., Simultaneous determination of optical and acoustic thicknesses of protein layers using surface plasmon resonance spectroscopy and quartz crystal microweighing. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 2252.
130. Pasche, S.; De Paul, S. M.; Vörös, J.; Spencer, N. D.; Textor, M., Poly(l-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) Assembled Monolayers on Niobium Oxide Surfaces: A Quantitative Study of the Influence of Polymer Interfacial Architecture on Resistance to Protein Adsorption by ToF-SIMS and in Situ OWLS. *Langmuir* **2003**, 19, 9216.
131. Claesson, P. M.; Poptoshev, E.; Blomberg, E.; Dedinaite, A., Polyelectrolyte-mediated surface interactions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, 114-115, 173.
132. Lee, S.; Zürcher, S.; Dorcier, A.; Luengo, G. S.; Spencer, N. D., Adsorption and Lubricating Properties of Poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) on Human-Hair Surfaces. *ACS Appl. Mat. Interface* **2009**, 1, 1938.
133. Magonov, S. N.; Whangbo, M.-H., *Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*. VCH Publisher: New York, 1996.
134. Gunning, A. P.; Morris, V. J.; Al-Assaf, S.; Phillips, G. O., Atomic force microscopic studies of hylan and hyaluronan. *Carbohydrate Polymers* **1996**, 30, 1.
135. Marcott, C.; Lo, M.; Kjoller, K.; Domanov, Y.; Balooch, G.; Luengo, G. S., Nanoscale infrared (IR) spectroscopy and imaging of structural lipids in human stratum corneum using an atomic force microscope to directly detect absorbed light from a tunable IR laser source. *Exp. Dermatology* **2013**, 22, 419.
136. Scott, G. V.; Robbins, C., Effects of surfactant solutions on hair fiber friction. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1980**, 31, 179.
137. Wei, G.; Bhushan, B.; Torgerson, P. M., Nanomechanical characterization of human hair using nanoindentation and SEM. *Ultramicroscopy* **2005**, 105, 248.
138. Källrot, N.; Dahlqvist, M.; Linse, P., Dynamics of Polymer Adsorption from Bulk Solution onto Planar Surfaces. *Macromolecules* **2009**, 42, 3641.
139. Guzmán, E.; Ritacco, H.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Evidence of the influence of adsorption kinetics on the internal reorganization of polyelectrolyte multilayers. *Colloids Surf. A* **2011**, 384, 274.

140. Bijelic, G.; Shovsky, A.; Varga, I.; Makuska, R.; Claesson, P. M., Adsorption characteristics of brush polyelectrolytes on silicon oxynitride revealed by dual polarization interferometry. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 348, 189.
141. Lane, T. J.; Fletcher, W. R.; Gormally, M. V.; Johal, M. S., Dual-beam polarization interferometry resolves mechanistic aspects of polyelectrolyte adsorption. *Langmuir* **2008**, 24, 10633.
142. Rojas, O. J.; Neuman, R. D.; Claesson, P. M., Desorption of Low-Charge-Density Polyelectrolyte Adlayers in Aqueous Sodium n-Dodecyl Sulfate Solution. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 237, 104.
143. Dedinaite, A.; Bastardo, L., Interactions between Mucin and Surfactants at Solid-Liquid Interfaces. *Langmuir* **2002**, 18, 9383.
144. Raposo, M.; Pontes, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, O. N., Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films *Macromolecules* **1997**, 30, 6095.
145. Raposo, M.; Oliveira, O. N., Adsorption mechanisms in layer-by-layer films *Braz. J. Phys.* **1998**, 28 392.
146. Norde, W., Adsorption of proteins from solution at the solid-liquid interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1986**, 25, 267.
147. Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fleer, G. J., Polyelectrolyte adsorption on oxides. II. Reversibility and exchange. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 182, 146.
148. Longtin, R.; Maroni, P.; Borkovec, M., Transition from Completely Reversible to Irreversible Adsorption of Poly(amido amine) Dendrimers on Silica. *Langmuir* **2009**, 25, 2928.
149. Naderi, A.; Olanya, G.; Makuška, R.; Claesson, P. M., Desorption of bottle-brush polyelectrolytes from silica by addition of linear polyelectrolytes studied by QCM-D and reflectometry. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 323, 223.
150. Meszaros, R.; Varga, I.; Gilanyi, T., Adsorption of Polyethylenimine on Silica Surfaces: Effect of pH on the Reversibility of Adsorption. *Langmuir* **2004**, 20, 5026.
151. Hannah, R. B.; Goddard, E. D.; Faucher, J. A., Desorption of a cationic polymer from human hair. *Tex. Res. J.* **1978**, 48, 57.
152. Jenkel, E.; Rumbach, B., Adsorption of High Polymer From Solution. *Z. Elektrochem* **1951**, 55, 612.
153. Plunkett, M. A.; Claesson, P. M.; Ernstsson, M.; Rutland, M. W., Comparison of the Adsorption of Different Charge Density Polyelectrolytes: A Quartz Crystal Microbalance and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study. *Langmuir* **2003**, 19, 4673.
154. Porus, M.; Maroni, P.; Borkovec, M., Response of Adsorbed Polyelectrolyte Monolayers to Changes in Solution Composition. *Langmuir* **2012**, 28, 17506.
155. Linse, P.; Källrot, N., Polymer Adsorption from Bulk Solution onto Planar Surfaces: Effect of Polymer Flexibility and Surface Attraction in Good Solvent. *Macromolecules* **2010**, 43, 2054.
156. Tsukruk, V. V.; Bliznyuk, V. N.; Visser, D.; Campbell, A. L.; Bunning, T. J.; Adams, W. W., Electrostatic Deposition of Polyionic Monolayers on Charged Surfaces. *Macromolecules* **1997**, 30, 6615.
157. Bonekamp, B. C.; Van der Schee, H.; Lyklema, J., Adsorption of oligo- and polypeptides as model polyelectrolyte. *Croatica Chem. Acta* **1983**, 56, 695.
158. Christensen, P. V.; Hinge, M.; Keiding, K., The use of dielectric spectroscopy in the investigation of the effect of polymer choice on the flocculation of polystyrene particles. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 331, 113.
159. Larson, R. G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press: Oxford, 1999.
160. Mark A. Plunkett; Zehuis Wang; Mark W. Rutland; Johannsmann, D., Adsorption of pNIPAM Layers on Hydrophobic Gold Surfaces, Measured in Situ by QCM and SPR. *Langmuir* **2003**, 19, 6837.
161. Iruthayaraj, J.; Olanya, G.; Claesson, P. M., Viscoelastic Properties of Adsorbed Bottle-brush Polymer Layers Studied by Quartz Crystal Microbalance—, Dissipation Measurements. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 15028.

162. Nolte, A. J.; Treat, N. D.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F., Effect of Relative Humidity on the Young's Modulus of Polyelectrolyte Multilayer Films and Related Nonionic Polymers. *Langmuir* **2008**, 41,, 5793.
163. Nolte, A. J.; Rubner, M. F.; Cohen, R. E., Determining the Young's Modulus of Polyelectrolyte Multilayer Films via Stress-Induced Mechanical Buckling Instabilities. *Macromolecules* **2005**, 38, 5367-.
164. Nolte, A. J.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F., A Two-Plate Buckling Technique for Thin Film Modulus Measurements: Applications to Polyelectrolyte Multilayers. *Macromolecules* **2006**, 39, 4841.
165. Kobayashi, M.; Takahar, A., Tribological Properties of Hydrophilic Polymer Brushes Under Wet Conditions. *Chem. Record* **2010**, 10, 208.
166. Perry, S. S.; Yan, X.; Limpoco, F. T.; Lee, S.; Müller, M.; Spencer, N. D., Tribological Properties of Poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) Films: Influence of Polymer Architecture and Adsorbed Conformation. *ACS Appl. Mat. Interface* **2009**, 1, 1224.
167. Claesson, P. M.; Dedinaite, A.; Rojas, O. J., Polyelectrolytes as adhesion modifiers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, 104, 53.
168. Kjellin, U. R. M.; Claesson, P. M.; Audeber, R., Interactions between Adsorbed Layers of a Low Charge Density Cationic Polyelectrolyte on Mica in the Absence and Presence of Anionic Surfactant. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 190, 476.
169. Poptoshev, E.; Claesson, P. M., Weakly Charged Polyelectrolyte Adsorption to Glass and Cellulose Studied by Surface Force Technique. *Langmuir* **2002**, 18, 1184.
170. Godfrey, D., Friction oscillations with a pin-on-disc tribometer. *Tribology Int.* **1995**, 28, 119.
171. Furusawa, H.; Ozeki, T.; Morita, M.; Okahata, Y., Added Mass Effect on Immobilizations of Proteins on a 27 MHz Quartz Crystal Microbalance in Aqueous Solution. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 2268.
172. Ozeki, T.; Morita, M.; Yoshimine, H.; Furusawa, H.; Okahata, Y., Hydration and Energy Dissipation Measurements of Biomolecules on a Piezoelectric Quartz Oscillator by Admittance Analyses. *Anal. Chem.* **2006**, 79, 79.
173. Gurdak, E.; Dupont-Gillain, C. C.; Booth, J.; Roberts, C. J.; Rouxhet, P. G., Resolution of the Vertical and Horizontal Heterogeneity of Adsorbed Collagen Layers by Combination of QCM-D and AFM. *Langmuir* **2005**, 21, 10684.
174. Song, J.; Yamaguchi, T.; Silva, D. J.; Hubbe, M. A.; Rojas, O. J., Effect of Charge Assymetry on Adsorption and Phase Separation of Polyampholytes on Silica and Cellulose Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 719.
175. Leung, P. S.; Goddard, E. D., A Study of Polycation-Anionic-Surfactant Systems. *Colloids Surf.* **1985**, 13, 47.
176. Campbell, R. A.; Arteta, M. Y.; Angus-Smyth, A.; Nylander, T.; Varga, I., Effects of Bulk Colloidal Stability on Adsorption Layers of Poly(diallyldimethylammonium Chloride)/Sodium Dodecyl Sulfate at the Air/Water Interface Studied by Neutron Reflectometry. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 15202.
177. Saarinen, T.; Österberg, M.; Laine, J., Adsorption of polyelectrolyte multilayers and complexes on silica and cellulose surfaces studied by QCM-D. *Colloids Surf. A* **2008**, 330, 134.
178. Thalberg, K.; Lindman, B., Polymer-surfactant interactions recent developments. In *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, Goddard, E. D.; Ananthapadmanabhan, K. P., Eds. CRC Press: Boca Raton-Florida, 1993.
179. Langevin, D., Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in aqueous solutions. A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, 147–148, 170.
180. Kabanov, V. A.; Zezin, A. B., Soluble interpolymeric complexes as a new class of synthetic polyelectrolytes. *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 343.
181. Wallin, T.; Linse, P., Monte Carlo Simulations of Polyelectrolytes at Charged Micelles. 1. Effects of Chain Flexibility. *Langmuir* **1996**, 12, 305.

182. Wallin, T.; Linse, P., Polyelectrolyte-Induced Micellization of Charged Surfactants. Calculations Based on a Self-Consistent Field Lattice Model. *Langmuir* **1998**, 14, 2940.
183. Naderi, A.; Claesson, P. M.; Bergström, M.; Dédinaité, A., Trapped non-equilibrium states in aqueous solutions of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants: effects of mixing protocol and salt concentration. *Colloids Surf. A* **2005**, 253, 83.
184. Goldraich, M.; Schwartz, J. R.; Burns, J. L.; Talmon, Y., Microstructures formed in a mixed system of a cationic polymer and an anionic surfactant *Colloids Surf. A* **1997**, 125, 231.
185. Bergfeldt, K.; Piculell, L.; Linse, P., Segregation and Association in Mixed Polymer Solutions from Flory–Huggins Model Calculations. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3680.
186. Hansson, P.; Lindman, B., Surfactant–polymer interactions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 604.
187. Goddard, E. D.; Phillips, T. S.; Hannan, R. B., Water soluble polymer-surfactant interaction I. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1975**, 26, 461.
188. Goddard, E. D.; Hannan, R. B., Cationic polymer/anionic surfactant interactions. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, 55, 73.
189. Sjöström, J.; Piculell, L., Interactions between cationically modified hydroxyethyl cellulose and oppositely charged surfactants studied by gel swelling experiments — effects of surfactant type, hydrophobic modification and added salt. *Colloids Surf. A* **2001**, 183–185, 429.
190. Svensson, A. V.; Huang, L.; Johnson, E. S.; Nylander, T.; Piculell, L., Surface Deposition and Phase Behavior of Oppositely Charged Polyion/Surfactant Ion Complexes. 1. Cationic Guar versus Cationic Hydroxyethylcellulose in Mixtures with Anionic Surfactants. *ACS Appl. Mat. Interface* **2009**, 1, 2431.
191. Lochhead, R. Y.; Huisinga, L. R.; Waller, T., Deposition from Conditioning Shampoo: Optimizing Coacervate Formation. *Cosmet. Toilet.* **2006**, 121, 75.
192. Morgan, S. E.; Havelka, K. O.; Lochhead, R. Y., *Cosmetic Nanotechnology. Polymers and Colloids in Cosmetics*. American Chemical Society: Washington D.C., 2007.
193. Lepilleur, C. A.; Fruscella, J. A. Hydrocolloids and process therefor. USA: Noveon IP Holdings Corp.;2005.
194. Maubru, M.; Liebard, B. Cosmetic compositions containing a methacrylic acid copolymer, a silicone and a cationic polymer, and uses thereof. USA: Mireille Maubru; 2003.
195. Mohr, A.; Nylander, T.; Piculell, L.; Lindman, B. r.; Boyko, V.; Bartels, F. W.; Liu, Y.; Kurkal-Siebert, V., Mixtures of Cationic Copolymers and Oppositely Charged Surfactants: Effect of Polymer Charge Density and Ionic Strength on the Adsorption Behavior at the Silica–Aqueous Interface. *ACS Appl. Mat. Interface* **2012**, 4, 1500.
196. Goddard, E. D., Polymer-Surfactant Interaction Part II. Polymer and Surfactant of Opposite Charge. *Colloids Surf.* **1986**, 19, 301-329.
197. Bain, C. D.; Claesson, P. M.; Langevin, D.; Meszaros, R.; Nylander, T.; Stubenrauch, C.; Titmuss, S.; Klitzing, R. v., Complexes of surfactants with oppositely charged polymers at surfaces and in bulk. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, 155, 32.
198. Mukherjee, S.; Dan, A.; Bhattacharya, S. C.; Panda, A. K.; Moulik, S. P., Physicochemistry of Interaction between the Cationic Polymer Poly(diallyldimethylammonium chloride) and the Anionic Surfactants Sodium Dodecyl Sulfate, Sodium Dodecylbenzenesulfonate, and Sodium N-Dodecanoylsarcosinate in Water and Isopropyl Alcohol–Water Media. *Langmuir* **2011**, 27, 5222.
199. Trabelsi, S.; Albouy, P. A.; Imperor, M.; Guillot, S.; Langevin, D., X-ray diffraction study of the structure of carboxymethylcellulose-cationic surfactants complexes. *ChemPhysChem* **2007**, 8, 2379.
200. Winnik, M. A.; Bystryak, S. M.; Chassenieux, C.; Strashko, V.; Macdonald, P. M.; Siddiqui, J., Study of Interaction of Poly(ethylene imine) with Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solution by Light Scattering, Conductometry, NMR, and Microcalorimetry. *Langmuir* **2000**, 16, 4495.

201. Li, Y.; Xu, R.; Couderc, S.; Bloor, D. M.; Warr, J.; Penfold, J.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E., Structure of the Complexes Formed between Sodium Dodecyl Sulfate and a Charged and Uncharged Ethoxylated Polyethyleneimine: Small-Angle Neutron Scattering, Electromotive Force, and Isothermal Titration Calorimetry Measurements. *Langmuir* **2001**, 17, 5657.
202. Bai, G.; Nichifor, M.; Lopes, A.; Bastos, M., Thermodynamic characterization of the interaction behavior of a hydrophobically modified polyelectrolyte and oppositely charged surfactants in aqueous solution: Effect of surfactant alkyl chain length. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 518.
203. Wang, C.; Tam, K. C., New Insights on the Interaction Mechanism within Oppositely Charged Polymer/Surfactant Systems. *Langmuir* **2002**, 18, 6484.
204. Chakraborty, T.; Chakraborty, I.; Ghosh, S., Sodium Carboxymethylcellulose-CTAB Interaction: A Detailed Thermodynamic Study of Polymer-Surfactant Interaction with Opposite Charges. *Langmuir* **2006**, 22, 9905.
205. Hait, S. K.; Majhi, P. R.; Blume, A.; Moulik, S. P., A Critical Assessment of Micellization of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) and Its Interaction with Poly(vinyl pyrrolidone) and Hydrophobically Modified Polymers, JR 400 and LM 200. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3650.
206. Dan, A.; Ghosh, S.; Moulik, S. P., Interaction of cationic hydroxyethylcellulose (JR400) and cationic hydrophobically modified hydroxyethylcellulose (LM200) with the amino-acid based anionic amphiphile Sodium N-Dodecanoyl Sarcosinate (SDDS) in aqueous medium. *Carbohydrate Polymers* **2010**, 80, 44.
207. Klebanau, A.; Kliabanova, N.; Ortega, F.; Monroy, F.; Rubio, R.G.; Starov, V., Equilibrium Behavior and Dilational Rheology of Polyelectrolyte/Insoluble Surfactant Adsorption Films: Didodecyltrimethylammonium Bromide and Sodium Polystyrenesulfonate). *J. Phys. Chem. B* **2005** 109, 18316.
208. Noskov, B. A.; Bilibin, A. Y.; Lezov, A. V.; Loglio, G.; Filippov, S. K.; Zorin, I. M.; Miller, R., Dynamic surface elasticity of polyelectrolyte solutions. *Colloids Surf. A* **2007**, 298, 115.
209. Noskov, B. A.; Nuzhnov, S. N.; Loglio, G.; Miller, R., Dynamic Surface Properties of Sodium Poly(styrenesulfonate) Solutions. *Macromolecules* **2004**, 37, 2519.
210. Noskov, B. A.; Loglio, G.; Lin, S.-Y.; Miller, R., Dynamic surface elasticity of polyelectrolyte/surfactant adsorption films at the air/water interface: Dodecyltrimethylammonium bromide and copolymer of sodium 2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonate with N-isopropylacrylamide. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 301, 386.
211. Asnacios, A.; Langevin, D.; Argillier, J. F., Mixed monolayers of cationic surfactants and anionic polymers at the air-water interface: Surface tension and ellipsometry studies. *Eur. Phys. J. B* **1998**, 5, 905.
212. Taylor, D. J. F.; Thomas, R. K.; Penfold, J., Polymer/surfactant interactions at the air/water interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2007**, 132, 69.
213. Goddard, E. D., Polymer-Surfactant Interaction Part I. Uncharged Water-Soluble Polymers and Charged Surfactants. *Colloids Surf.* **1986**, 19, 255.
214. Goddard, E. D., Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial Aspects. *J. Colloid Interf. Sci.* **2002**, 256, 228.
215. Maestro, A.; Guzman, E.; Santini, E.; Ravera, F.; Liggieri, L.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Wettability of silica nanoparticle-surfactant nanocomposite interfacial layers. *Soft Matter* **2012**, 8, 837.
216. Liggieri, L.; Santini, E.; Guzmán, E.; Maestro, A.; Ravera, F., Wide-Frequency Dilational Rheology Investigation of Mixed Silica Nanoparticle – CTAB Interfacial Layers. *Soft Matter* **2011**, 7 6699.
217. Penfold, J.; Thomas, R. K.; Taylor, D. J. F., Polyelectrolyte/surfactant mixtures at the air-solution interface. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, 11, 337.
218. Staples, E.; Tucker, I.; Penfold, J.; Warren, N.; Thomas, R. K.; Taylor, D. J. F., Organization of polymer-surfactant mixtures at the air-water interface: sodium dodecyl sulfate and poly(dimethyldiallylammonium chloride). *Langmuir* **2002**, 18, 5147.

219. Campbell, R. A.; Angus-Smyth, A.; Yanez Arteta, M.; Tonigold, K.; Nylander, T.; Varga, I., New Perspective on the Cliff Edge Peak in the Surface Tension of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Mixtures. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3021-.
220. Jean, B.; Lee, L. T.; Cabane, B., Effects of sodium dodecyl sulfate on the adsorption of poly(N-isopropylacrylamide) at the air-water interface. *Langmuir* **1995**, 15, 7585.
221. Richardson, R. M.; Pelton, R.; Cosgrove, T.; Zhang, J., A neutron reflectivity study of poly(N-isopropylacrylamide) at the air-water interface with and without sodium dodecyl sulfate *Macromolecules* **2000**, 23, 6269.
222. Taylor, D. J. F.; Thomas, R. K.; Hines, J. D.; Humphreys, K.; Penfold, J., The adsorption of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant mixtures at the air/water interface: Neutron reflection from dodecyl trimethylammonium bromide/sodium poly(styrene sulfonate) and sodium dodecyl sulfate/poly(vinyl pyridinium chloride) *Langmuir* **2002**, 18, 9783.
223. Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R. K.; Zhang, J., Adsorption of polyelectrolyte/surfactant mixtures at the air-solution interface: poly(ethyleneimine)/sodium dodecyl sulfate. *Langmuir* **2005**, 21, 10061.
224. Merta, J.; Stenius, P., Interactions between cationic starch and anionic surfactants. 1. Phase equilibria and surface tensions. *Colloid Polym. Sci.* **1995**, 273, 974.
225. Noskov, B. A.; Loglio, G.; Miller, R., Dilational surface visco-elasticity of polyelectrolyte/surfactant solutions: Formation of heterogeneous adsorption layers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, 168, 179.
226. Noskov, B. A., Dilational surface rheology of polymer and polymer/surfactant solutions. *Curr. Opin. Colloids Interface Sci.* **2010**, 15, 229.
227. Ireland, S.; Carlino, K.; Gould, L.; Frazier, F.; Haycock, P.; Ilton, S.; Deptuck, R.; Bousfield, B.; Verge, D.; Antoni, K.; MacRae, L.; Renshaw, H.; Bialachowski, A.; Chagnon, C.; Reddy, K., Shampoo after craniotomy: a pilot study. *Can. J. Neurosci. Nurs.* **2007**, 29, 14.
228. Kumar, A.; Mali, R. R., Evaluation of Prepared Shampoo Formulations and to Compare Formulated Shampoo with Marketed Shampoo. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* **2010**, 3, 025.
229. Krunali, T.; Dhara, P.; Meshram, D. B.; Mitesh, P., Evaluation of Standards of Some Selected Shampoo Preparation. *World J. Pharm. Pharmac. Sci.* **2013**, 2, 3622.
230. Noskov, B. A.; Grigoriev, D. O.; Lin, S.-Y.; Loglio, G.; Miller, R., Dynamic Surface Properties of Polyelectrolyte/Surfactant Adsorption Films at the Air/Water Interface: Poly(diallyldimethylammonium chloride) and Sodium Dodecylsulfate. *Langmuir* **2007**, 23, 9641.
231. Bykov, A. G.; Lin, S.-Y.; Loglio, G.; Miller, R.; Noskov, B. A., Dynamic surface properties of polyethylenimine and sodium dodecylsulfate complex solutions. *Colloids Surf. A* **2010**, 367, 129.
232. Noskov, B. A.; Bykov, A. G.; Grigoriev, D. O.; Lin, S.-Y.; Loglio, G.; Miller, R., Dilational visco-elasticity of polyelectrolyte/surfactant adsorption layers at the air/water interface: Poly(vinyl pyridinium chloride) and sodium dodecylsulfate. *Colloids Surf. A* **2008**, 322, 71.
233. Von Klitzing, R., Internal Structure of polyelectrolyte multilayer assemblies. *Physi. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 5012.
234. Dedinaite, A.; Claesson, P. M., Interfacial Properties of Aggregates Formed by Cationic Polyelectrolyte and Anionic Surfactant. *Langmuir* **2000**, 16, 1951.
235. Mohr, A.; Nylander, T.; Piculell, L.; Lindman, B.; Boyko, V.; Bartels, F. W.; Liu, Y.; Kurkal-Siebert, V., Mixtures of Cationic Copolymers and Oppositely Charged Surfactants: Effect of Polymer Charge Density and Ionic Strength on the Adsorption Behavior at the Silica-Aqueous Interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 1500.
236. Terada, E.; Samoshina, Y.; Nylander, T.; Lindman, B., Adsorption of Cationic Cellulose Derivative/Anionic Surfactant Complexes onto Solid Surfaces. II. Hydrophobized Silica Surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, 6692.

237. Clauzel, M.; Johnson, E. S.; Nylander, T.; Panandiker, R. K.; Sivik, M. R.; Piculell, L., Surface Deposition and Phase Behavior of Oppositely Charged Polyion Surfactant Ion Complexes. Delivery of Silicone Oil Emulsions to Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces. *ACS Appl. Mat. Interface* **2011**, 3, 2451.
238. Faucher, J. A.; Goddard, E. D., Adsorption of A Cationic Polymer by Stratum Corneum. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1976**, 27, 543.
239. Goddard, E. D.; Leung, P. S., Protection of skin by cationic cellulose: in-vitro testing methods. *Cosmet. Toiletries* **1982**, 97, 55.
240. Marchioretto, S.; Blakely, J., Substantiated synergy between silicone and quats for clear and mild conditioning shampoos. *SÖFWJ* **1997**, 12, 811–818.
241. Hiwatari, Y.; Yoshida, K.; Akutsu, T.; Yabu, M.; Iwa, S., Polyelectrolyte-micelle coacervation: effect of coacervate on the properties of shampoo. *Int. J. Cosmetic Sci.* **2004**, 26, 315-316.

CAPÍTULO 2:

MATERIALES Y

MÉTODOS

El presente *Capítulo*, está dividido en dos partes. La primera parte se centra en la descripción de los materiales, en particular polímeros y tensioactivos, empleados para los estudios detallados en los capítulos siguientes, así como los sustratos utilizados para el estudio de la adsorción de los complejos polímero-tensioactivo. La segunda parte está dedicada a la descripción de la instrumentación empleada en esta *Tesis* (detalles adicionales relativos a los fundamentos químico-físicos de las técnicas experimentales utilizadas en la presente *Tesis* serán dados en el *Apéndice A*).

2.1. MATERIALES

2.1.1. Polímeros

En la Tabla 2. 1 se muestran los polímeros utilizados en el desarrollo de los distintos estudios realizados en la presente Tesis.

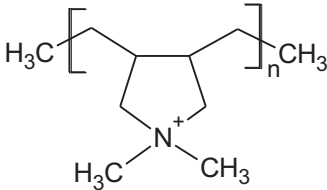
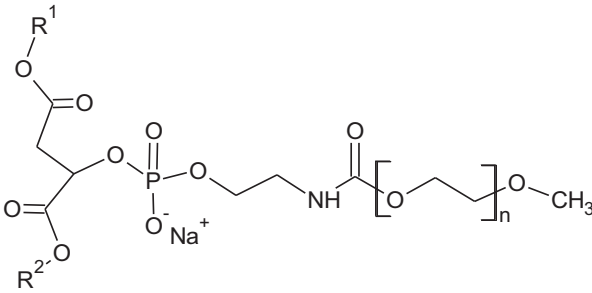
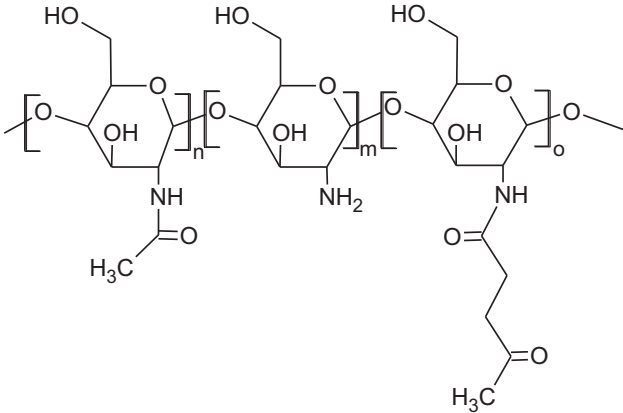
El PDADMAC fue suministrado por Sigma-Aldrich (Alemania) como una disolución acuosa al 20% en peso. Este polímero presenta una distribución polidispersa de pesos moleculares comprendida entre 100 y 200 kDa, siendo el de menor peso molecular de los polímeros comerciales de esta familia.

El DSPEPEG fue suministrado por NOF-America (Estados Unidos). Este polímero es un polietilenglicol de peso molecular en torno a 5 kDa cuyos extremos terminales han sido modificados químicamente. Siendo especialmente interesante el extremo que presenta el grupo fosfato con carga negativa que se encuentra funcionalizado con dos cadenas alifáticas de 18 átomos de carbono (R1 y R2, ver Tabla 2. 1)

El quitosano-succinamida fue suministrado por Clariant (Suiza). Este polímero es un copolímero que presenta algunos de los grupos acetilados del quitosano tradicional sustituidos por grupos succinamida. Las proporciones relativas de cada tipo de monómero no son conocidos, si bien su tendencia a formar agregados en agua (*Capítulo 4*) parece indicar que el monómero con el grupo –NH₂ no es mayoritario.

Todos los polímeros han sido utilizados como fueron recibidos, con el fin de aproximarnos lo más posible a las condiciones de trabajo de la empresa cosmética que ha financiado este proyecto.

Tabla 2. 1: Estructuras de los polímeros utilizados en los estudios presentados en esta Tesis.

Fórmula	Nombre
 <p>PDADMAC</p>	Cloruro de poli(dialil-dimetilamonio)
 <p>DSPEPEG</p>	Sal sódica de N-(carbonil-metoxipolietilenglicol 5000)-1.2-disteroil-sn-glicero-3-fosfoetanolamina (Sunbright DSPE050-CN)
 <p>QUITOSANO</p>	Quitosano-succinamida

2.1.2. Tensioactivos

En la Tabla 2. 2 se muestran los tensioactivos utilizados para la realización de esta Tesis. Todos ellos suministrados por L'Oréal Research and Innovation (Aulnay-Sous Bois, France), siendo también utilizados como fueron recibidos, sin ningún tipo de purificación.

Es importante destacar que debido al interés cosmético de los tensioactivos utilizados en los estudios incluidos en esta Tesis, los tensioactivos son en general mezclas de cadenas con distinta longitud de cadena hidrofóbica para poder simular de una manera más adecuada la composición de las formulaciones cosméticas reales.

Tabla 2. 2: Resumen de tensioactivos utilizados en esta Tesis.

Fórmula	Nombre
$\text{Na}^+ \quad \text{O}^- \text{S}(=\text{O})_2 \text{O} [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">LESS</p>	Lauriléter sulfato sódico
$\text{Na}^+ \quad \text{O}^- \text{C}(=\text{O}) \text{CH}_2 \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">CB</p>	Cocoil betaína
$\text{Na}^+ \quad \text{O}^- \text{S}(=\text{O})_2 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{R}$ <p style="text-align: center;">CMTS</p>	Cocoil metilaurato sódico
$\text{Na}^+ \quad \text{O}^- \text{S}(=\text{O})_2 \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">SLMI</p>	Lauroil metilisetionato sódico

En el caso del LESS la longitud de la cadena alifática es mayoritariamente de 14 carbonos (como se ha representado en la Tabla 2. 2). Sin embargo, en el producto comercial, existe una cierta proporción de moléculas con distintas longitudes. En este caso, un 30% de las cadenas presentan 12 átomos de carbono y el valor de n está entre 3 y 7.

Para el CMTS, R son cadenas alifáticas de distinta longitud. En la muestra utilizada, un 55% de las cadenas presentan 12 carbonos, el 20% 14 carbonos y el 25% restante se divide entre cadenas de 16 y 18 carbonos.

El uso de mezclas de tensioactivos con diferentes longitudes de cadena hace que todos los resultados hacen que por conveniencia y corrección todos los resultados de la presente *Tesis* deban ser presentados como una fracción en masa de tensioactivo en relación a la masa total de disolución, siendo las unidades gramos/gramo (g/g).

2.1.3. Preparación de disoluciones

Las disoluciones usadas para los estudios realizados en la presente *Tesis* fueron preparadas siguiendo un protocolo estandarizado que nos ha permitido asegurar la reproducibilidad de los experimentos, y realizar una comparación directa de los diversos estudios realizados. Además debido a la naturaleza de no equilibrio de este tipo de sistemas el uso de un protocolo estandarizado asegura la obtención de sistemas en similares condiciones. Todas las disoluciones fueron preparadas por pesada utilizando una balanza analítica con una precisión de 0.1mg (Modelos ER-182 de A&D Company Limited, Tokio, Japón).

Las disoluciones estudiadas contienen una cantidad fija de polímero de 0.5% en peso, que es la concentración final utilizada en la mayoría de los productos comerciales una vez tenida en cuenta la dilución producida en la aplicación del producto sobre el cabello mojado. En el caso de los sistemas mixtos polímero-tensioactivo, se añade una cantidad variable de tensioactivo que vendrá especificada, como ya se comentó, en fracción en masa del tensioactivo. En todas las disoluciones se ha fijado el pH a 5.6 mediante la adición de ácido acético glacial (pureza > 99%, Sigma Aldrich). Adicionalmente, para controlar la fuerza iónica, todas las disoluciones contienen un 0.3% en peso de cloruro potásico (pureza >99%, Sigma Adrich)

El agua utilizada tanto para la preparación de disoluciones como para la limpieza de todo el material fue agua ultrapura desionizada con una resistividad mayor de 18 M Ω ·cm y un contenido orgánico total (TOC) inferior a 6 ppm. Para la obtención de este tipo de agua se utilizó un sistema de purificación multicartucho (Younglin 370 Series, Corea del Sur)

Dado que, en muchos casos, la formación de los complejos en disolución conduce a estructuras de no equilibrio cinéticamente atrapadas,¹ es muy importante utilizar siempre el mismo protocolo de preparación de las muestras para asegurar la reproducibilidad de los resultados. En esta *Tesis* todas las disoluciones fueron preparadas por adición de cada uno de los componentes por separado, y no por dilución de una mezcla de polímero y tensioactivo previamente preparada.

Antes de su utilización, todas las disoluciones fueron homogeneizadas por agitación, dejándose estabilizar durante una semana para asegurar que los agregados formados han alcanzado una conformación de cuasi-equilibrio, y de este modo minimizar los potenciales efectos de no-equilibrio comentados anteriormente. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a una temperatura de $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

2.1.4. Substratos

Las películas de complejo polímero - tensioactivo se han depositado sobre distintos substratos en función de los requerimientos específicos de cada técnica. En el caso de la elipsometría los sustratos utilizados son obleas de silicio (Siltronix, Francia). Antes de su uso, es necesario realizar una limpieza y activación, mediante oxidación, de la superficie de estas obleas, utilizando para ello mezcla *Piraña*, preparada in-situ, con una relación aproximada 70:30 de H_2SO_4 concentrado (Sigma-Aldrich, Pureza 98%) y H_2O_2 (Sigma-Aldrich, 30% en agua). La mezcla *Piraña* es altamente oxidante, lo que provoca la creación de una capa homogénea de óxido de silicio en la superficie de la oblea, confiriendo a esta una carga negativa debido a la generación de una capa de óxido de silicio sobre su superficie.

En los experimentos realizados con microbalanza de cristal de cuarzo disipativa (D-QCM), los substratos utilizados fueron electrodos de cuarzo recubiertos con oro (KSV, Finlandia). Estos electrodos se limpiaron también con mezcla *Piraña*. Sin embargo, tras este proceso la superficie del oro no presenta carga superficial apreciable, lo que hace necesario realizar una funcionalización de su superficie. Para ello se construye una monocapa autoensamblada (SAM) de tiol sobre oro, mediante la formación de un enlace covalente. En los estudios realizados se empleó la sal sódica del ácido 3-mercaptopropanosulfónico ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$, Sigma-Aldrich, Pureza > 90%). El proceso de funcionalización se lleva a cabo mediante la inmersión durante al menos 24 horas del substrato en una disolución de tiol en etanol con concentración 10mM. Es importante reseñar que la adsorción es casi completa tras la primera hora, sin embargo, al alargar el tiempo de adsorción se asegura una SAM con menor números de defectos, y por lo tanto con una densidad de carga más homogénea.² Con el fin de asegurar que el uso de distintos sustratos no tiene una influencia apreciable en los resultados, se han realizado algunos experimentos de balanza de cuarzo con electrodos de oro recubiertos de SiO_2 . En estos electrodos, el protocolo de limpieza y activación fue similar al anteriormente descrito para las obleas de silicio usadas en elipsometría.

2.2. INSTRUMENTACIÓN

2.2.1. Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica que permite caracterizar el espesor y el índice de refracción de superficies y películas finas.³ La caracterización mediante elipsometría se basa en la determinación de los cambios de polarización de la luz al incidir sobre una superficie, definidos por los ángulos

elipsométricos Δ y ψ . Posteriormente, mediante la aplicación de un modelo óptico adecuado a las especificidades de la superficie es posible relacionar los cambios de polarización con el espesor y el índice de refracción de las capas objeto de estudio.^{4,5} A continuación se desarrollan los aspectos más importantes relacionados con los fundamentos físicos en los que se basa esta técnica, pudiéndose encontrar más detalles en el Apéndice 1.

2.2.1.1. Conceptos básicos de elipsometría

2.2.1.1.1. Ángulos elipsométricos, Δ y Ψ

En la radiación, existe una diferencia de fase entre las componentes paralela (p) y perpendicular (s) de la onda incidente, que se denota por δ_1 . La misma diferencia de fase existe en la onda reflejada, δ_2 en este caso. La diferencia en la fase, entre el haz incidente y el reflejado, permite definir el primer ángulo elipsométrico delta, Δ , que puede tomar valores entre 0 y 360°.

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad 2.1$$

Además de la diferencia de fase, también la amplitud de las componentes de la luz puede cambiar tras la reflexión. Este cambio se define con el ángulo elipsométrico psi, Ψ , que puede variar entre 0 y 90°.

$$\tan \Psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} \quad 2.2$$

Estos dos ángulos son los que se obtienen mediante las medidas experimentales de elipsometría y serán utilizados en el desarrollo de la *Tesis* para el cálculo de los espesores de las películas adsorbidas sobre superficies e interfases.

2.2.1.1.2. Ecuaciones fundamentales de la elipsometría

La ecuación fundamental de la elipsometría viene dada por la razón compleja de los coeficientes de reflexión totales o elipticidad, ρ , según la expresión que se muestra a continuación,

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} = e^{i\Delta} \tan \Psi \quad 2.3$$

Esta ecuación relaciona los ángulos elipsométricos Δ y Ψ con los coeficientes de reflexión total que contienen la información sobre las muestras estudiadas.

2.2.1.2. Instrumentación

Los experimentos fueron realizados empleando un elipsómetro modelo EP³ de la empresa Nanofilm (Alemania). La fuente de radiación del elipsómetro es un láser de Nd-YAG con una longitud de onda de 532 nm (verde) y potencia máxima 50 mW (en los experimentos realizados en la interfase líquido/sólido se empleó una potencia del $\sim 5\%$, mientras que esta potencia se incrementó al $\sim 16\%$ para los experimentos en la interfase líquido/aire). Aunque el equipo permite realizar las medidas en función del ángulo de incidencia, los experimentos se han realizado a un ángulo fijo de 60° , impuesto por el diseño de la célula de medida.

En la Figura 2. 1 se muestra un esquema del elipsómetro empleado en los experimentos, donde se indican los elementos ópticos más relevantes implicados en el proceso de medida: fuente de luz o láser, polarizador, placa de cuarto de onda (QWP), analizador rotatorio y cámara CCD. Es importante reseñar que el equipo usado para las medidas realizadas en esta *Tesis* es de tipo de anulación (*Null-ellipsometry*), las implicaciones de este tipo de medidas serán discutidas en las siguientes *Secciones*.

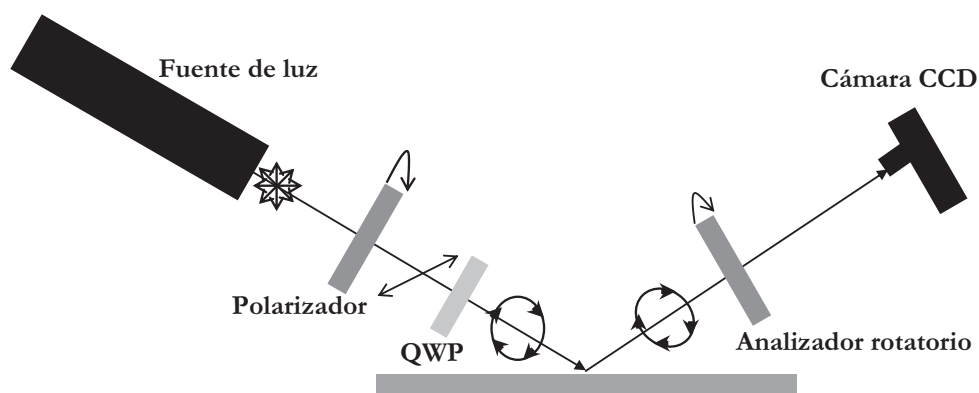


Figura 2. 1: Esquema de un elipsómetro similar al usado en los experimentos de esta Tesis.

2.2.1.2.1. Elementos ópticos

2.2.1.2.1.1. Fuentes de Luz

En general, se utilizan fuentes de luz monocromática, siendo en la actualidad los láseres la opción más extendida. En el caso de que se requiera más de una longitud de onda se suelen emplear fuentes policromáticas con filtros adecuados para excitar la longitud de onda deseada (elipsometría espectroscópica).

2.2.1.2.1.2. Polarizadores y Analizadores

Los polarizadores son elementos ópticos que tienen un eje preferente de polarización. Cuando un haz de luz incide sobre un polarizador y su eje de polarización se encuentra alineado con el del polarizador, toda la radiación es transmitida (Figura 2. 2a). Sin embargo, cuando no existe alineamiento solo son transmitidas las componentes que se alinean con el eje del polarizador y bloqueadas las perpendiculares (Figura 2. 2b y Figura 2. 2c). Cuando el eje de polarización de la onda es perpendicular al eje del polarizador no existe transmisión y aparecen condiciones de anulación (Figura 2. 2d). En definitiva, un polarizador es un elemento óptico que discrimina la radiación en función de su estado de polarización.

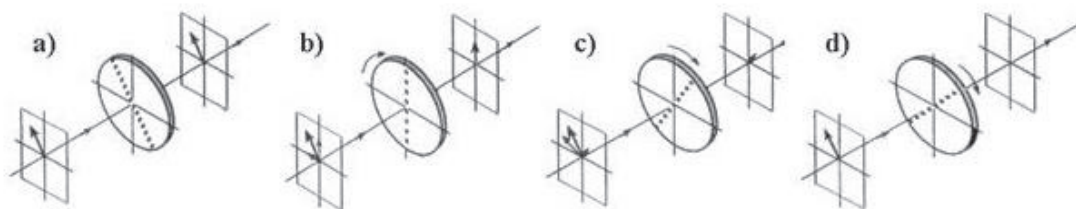


Figura 2. 2: Ilustración del efecto de un polarización sobre el haz incidente.

Los polarizadores se pueden usar para convertir luz no polarizada en luz polarizada, y en estos casos se llama polarizador, sin embargo, también se puede emplear para determinar el estado de polarización de un haz y en este caso se denomina analizador. Tanto el polarizador como el analizador se emplean en elipsometría, definiéndose sus ángulos como P y A , respectivamente.

2.2.1.2.1.3. Placa de Cuarto de Onda (QWP)

Este elemento óptico recibe distintos nombres como retardador o compensador. Es un elemento óptico anisotrópico, lo que implica que en función de su orientación las componentes p y s de la onda incidente salen a distinta velocidad. Este elemento presenta dos ejes uno rápido y otro lento, perpendiculares entre sí y a la dirección de propagación de la onda (Figura 2. 3). Las componentes de la onda alineadas con el eje rápido pasan más rápido que las que están alineadas con el eje lento. Generalmente antes de llegar al compensador las componentes de la onda están en fase, sin embargo, al salir emergen fuera de fase (elípticamente polarizadas).

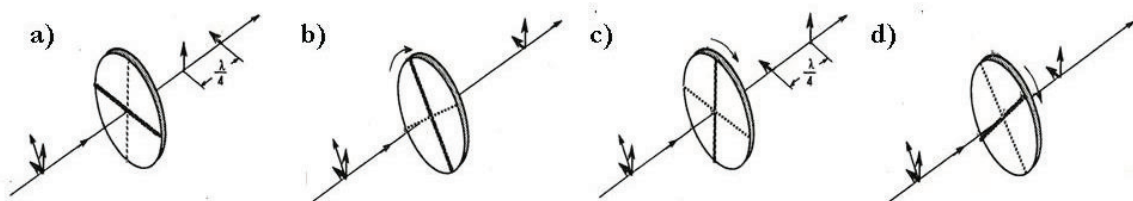


Figura 2. 3: Placa de cuarto de onda. El eje rápido está indicado por la línea oscura gruesa, siendo la línea delgada el eje lento. Las componentes alineadas con el eje rápido salen antes de la placa de cuarto de onda que las alineadas con el eje lento.

2.2.1.2.2. La reflexión

El fenómeno de la reflexión en elipsometría puede producir un cambio de fase de la onda incidente entre 0 y 360° , además de atenuar las componentes como se muestra en la Figura 2. 4.

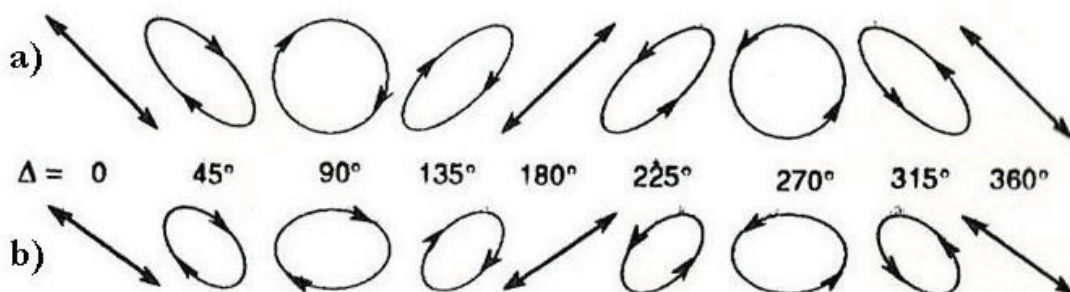


Figura 2. 4: Cambios de fase de la onda resultante de la reflexión cuando la onda incidente tiene sus componentes en fase a) sin atenuación, b) la componente p está más atenuada que la s.

2.2.1.2.3. El detector

En nuestro caso se ha utilizado una cámara CCD como detector, si bien es posible también usar fotomultiplicadores. La ventaja fundamental de una cámara CCD es la posibilidad de medir simultáneamente varias zonas de la muestra, pudiendo además obtener imágenes de la superficie, lo que se denomina elipsometría de imagen.

2.2.1.2.4. Funcionamiento de la técnica

En esta Tesis se ha utilizado un equipo de anulación, donde la luz monocromática y linealmente polarizada procedente del láser se hace pasar a través del polarizador y de la placa $\lambda/4$ (que en nuestro caso se coloca antes de la reflexión en la muestra), la elipticidad provocada por la placa $\lambda/4$ compensa

la producida por la reflexión en la superficie, de tal forma que la luz que llega al analizador sea linealmente polarizada. En un experimento típico de elipsometría la placa de cuarto de onda se fija en 45° (ó -45°) rotándose polarizador y analizador hasta encontrar la condición de anulado, es decir, la intensidad de luz mínima en el detector.

Todos los ángulos se miden en sentido horario, desde el plano de incidencia en la dirección de propagación del haz. Los valores de los ángulos elipsométrico, Δ y Ψ , se obtienen a partir de los valores de los ángulos P y A que anulan (minimizan la intensidad en el detector) para los ángulos de la placa $\lambda/4$, 45° (zonas 2 y 4) y -45° (zonas 1 y 3), eliminando de esta forma redundancias (ángulos de 180° unos con respecto a otro). En concreto para las zonas 2 y 4, los valores de ángulos posibles son:

$$\text{Zona 2: } -45^\circ < P_2 < 135^\circ \quad 0^\circ < A_2 < 90^\circ \quad \text{QWP}=45^\circ \quad 2.4$$

$$\text{Zona 4: } -135^\circ < P_4 < 45^\circ \quad -90^\circ < A_4 < 0^\circ \quad \text{QWP}=45^\circ \quad 2.5$$

Y los ángulos elipsométricos, Δ y Ψ , se obtiene a partir de las posiciones de analizador y polarizador en las distintas zona, P_i y A_i , respectivamente, a través de las siguientes relaciones

$$\Delta_2 = 270^\circ - P_2 \quad \Delta_4 = 90^\circ - 2P_4 \quad 2.6$$

$$\Psi_2 = A_2 \quad \Psi_4 = A_4 \quad 2.7$$

2.2.1.2.5. Análisis de datos⁵

En elipsometría el análisis de los datos consiste en ajustar los ángulos elipsométricos, Δ y Ψ , a un modelo de interfase concreto (una o varias capas), caracterizado por el espesor e índice de refracción de cada capa. Para el análisis de los datos obtenidos en esta Tesis se empleó una rutina de minimización numérica tipo Simplex,^{6, 7} ajustando la elipticidad a partir de las ecuaciones de Fresnel, siguiendo el formalismo de Drude.⁸ El programa iterativo resuelve dichas ecuaciones minimizando las diferencias entre los valores de Δ y Ψ experimentales y calculados, y a partir de esta minimización se extraen los mejores valores para el espesor y el índice de refracción

Como se ha comentado anteriormente, para el análisis de los datos elipsométricos es necesario suponer algún tipo de modelo (una capa o múltiples capas). En esta *Tesis* se ha utilizado un modelo de cuatro capas homogéneas (Figura 2. 5) para describir las películas depositadas desde disolución sobre un sustrato sólido. La primera capa corresponde al sustrato de los experimentos elipsométricos que es el Si, con un índice de refracción $n=4.1653-0.049i$,⁹ la segunda capa es la capa de óxido nativa cuyo índice de refracción es $n=1.4653$,⁹ y su espesor se obtiene del análisis de los datos elipsométricos antes de la adsorción. La capa externa (capa cuarta) fue la disolución para la que se supone un índice de refracción constante e igual al de la disolución polimérica. La capa 3 corresponde a la capa de polímero que se adsorbe sobre el sustrato.

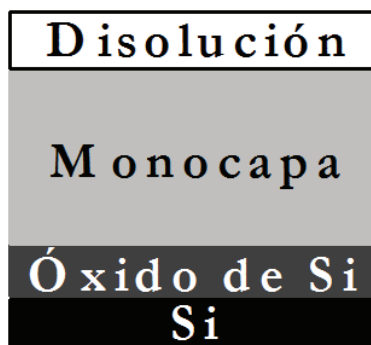


Figura 2. 5: Modelo de cuatro capas homogéneas empleado para el análisis de los datos elipsométricos.

2.2.2. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

En 1880 Pierre y Jacques Curie descubrieron que los cristales de sal de Rochelle generaban un potencial entre dos superficies opuestas cuando se comprimían en una determinada dirección (piezoelectricidad). Dos años después, se confirmó que el efecto contrario tenía lugar al aplicar a los cristales un campo eléctrico.

En 1921, Cady desarrolló el primer resonador de cristal de cuarzo. Este estaba basado en cristales de corte X, con alta sensibilidad a cambios de temperatura. En 1934 se utilizó el primer cristal de corte AT, que no presentaba prácticamente desplazamientos de frecuencia con la temperatura, lo que les convertía en unos sistemas más adecuados para ser utilizados como sensores de detección de masa.

En 1959, Sauerbrey estableció la relación lineal entre la masa depositada sobre el cristal y la respuesta en la frecuencia, fijando las bases fundamentales de la metodología de la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM).¹⁰ Sin embargo, esta QCM funcionaba simplemente como un detector de masa en vacío o aire, es decir, como un simple sensor gravimétrico. No fue hasta principios de los ochenta cuando se descubrió que los cristales de cuarzo se podían excitar con una oscilación estable en un medio líquido viscoso.¹¹

Generalmente, el ángulo de corte del cristal de cuarzo determina el modo de vibración mecánica inducida en el resonador y define la estabilidad de su frecuencia de resonancia. Los resonadores basados en cristal de cuarzo de corte AT, son los más ampliamente utilizados, siendo los empleados en esta *Tesis*, trabajan en modo cizalla (TSM) (Figura 2. 6).

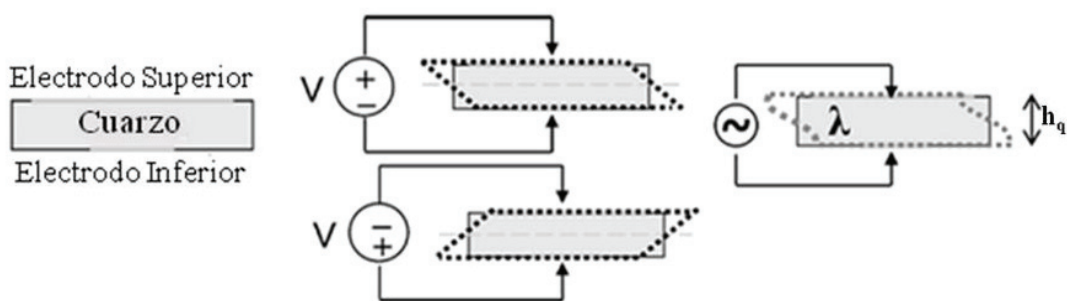


Figura 2. 6: Esquema del funcionamiento de la QCM, adaptado de la referencia 12.

Los cristales de cuarzo experimentan tres modos acústicos, de diferente velocidad, polarización y acoplamiento piezoeléctrico. Dichos modos se suelen ordenar en función de la velocidad de propagación de la onda acústica, siendo “a” el de velocidad más rápida y “c” el modo de velocidad más lenta.¹³ El modo “a” es llamado cuasi-longitudinal, dado que su componente primaria se encuentra en la dirección de propagación de la onda. En los modos “b” y “c” denominados como modo rápido y modo lento de cuasi-cizalla, respectivamente, su comportamiento viene dominado por la componente de cizalla. Debido a la existencia de dos electrodos en las superficies principales del cristal, se pueden excitar los tres modos acústicos, que están asociados con propagación de ondas en la dirección normal al cristal. Cuando un corte específico tiene un factor de acoplamiento distinto de cero, al aplicar un voltaje AC se inducirá una onda acústica a la frecuencia de excitación. Las condiciones límite establecidas en la parte superior e inferior del cristal junto con la velocidad del sonido en el cristal definen la frecuencia de resonancia.

La reflexión coherente de las ondas de sonido en las superficies superior e inferior del cristal conduce a una serie de ondas acústicas estacionarias entre estas dos superficies del cuarzo. Dada la naturaleza piezoeléctrica del cuarzo existen, por cada modo de oscilación, dos juegos de frecuencias de resonancia acústica, que dependen de las condiciones eléctricas de contorno. El primero denominado antiresonancia (resonancia en paralelo), corresponde al cristal en condiciones de circuito abierto, mientras que el segundo corresponde al cristal en condiciones de cortocircuito, que es lo que se conoce propiamente como resonancia (resonancia en serie). Las diferencias entre una y otra provienen de la rigidez piezoeléctrica, acompañada por diferencias en la velocidad del sonido. Las frecuencias de antiresonancia de los tres modos acústicos se encuentran completamente desacopladas y viene dadas por,

$$f_n = n \frac{v_m}{2h_q} \quad 2.8$$

donde v_m es la velocidad de la onda correspondiente al modo m , h_q es el espesor del cuarzo, y n es el número del armónico (en los cristales de cuarzo al excitar la resonancia de la frecuencia fundamental, aparecen armónicos en los múltiplos impares de dicha frecuencia). Sin embargo, para el caso de las frecuencias de resonancia existe acoplamiento entre los modos y dichas frecuencias no se pueden definir de forma unívoca.¹⁴

La onda de cizalla es una onda transversal, es decir, oscila en la dirección del eje x pero se propaga en la dirección del eje y . Cuando una onda acústica se propaga en un medio unidimensional, la función de onda, ψ , viene definida por:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad 2.9$$

donde v es la velocidad de la onda, que depende de las propiedades elásticas e inerciales del medio, x es la dirección en la que se propaga la función de onda y t es el tiempo. La frecuencia de resonancia característica, f_n , (autofrecuencia) se puede calcular como

$$f_n = \frac{nv}{2L} \quad 2.10$$

donde n es el sobretono y L la longitud del medio unidimensional.

De la misma forma la ecuación de propagación de la onda para ondas acústicas en un medio tridimensional, como es el cristal de cuarzo, se describe como

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad 2.11$$

La correspondiente frecuencia de resonancia característica (f_{nmk}) para el cristal de cuarzo, se puede calcular resolviendo la ecuación de onda con las condiciones de contorno apropiadas

$$f_{nmk} = \frac{v}{2} \sqrt{\frac{n^2}{h_q^2} + \frac{m^2}{l_q^2} + \frac{k^2}{w_q^2}} \quad 2.12$$

donde h_q es el espesor, l_q la longitud y w_q la anchura del cristal de cuarzo y $n, m, k = 1, 3, 5 \dots$. Obviamente, la frecuencia de resonancia característica del cristal de cuarzo viene determinada por su tamaño.¹⁵

El tipo de corte de los cristales de cuarzo se define en función de dos ángulos denominados ϕ_q y θ_q ,¹⁶ dichos ángulos, como consecuencia de la simetría del cuarzo, varían entre -90° y 90° para el caso de θ_q y entre 0° y 30° para el caso de ϕ_q .

El criterio fundamental a la hora de seleccionar el cristal a utilizar es la ausencia de desplazamiento longitudinal, obteniéndose las mejores condiciones de medida cuando los cortes dan lugar a oscilaciones de cizalla exclusivamente o al menos de forma predominante. Estas condiciones óptimas se consiguen con cristales cortados en la dirección del eje que corresponde a $\phi_q = 0$. Siendo los utilizados a lo largo de la presente Tesis, los cristales con corte AT (ángulo de 35.25° con el eje óptico z), cuyo esquema de funcionamiento se muestra en la Figura 2. 7. En los cristales de cuarzo de corte AT al aplicar una diferencia de potencial sobre ellos se excita su oscilación en el modo de cizalla con una longitud de onda λ , propagándose esta oscilación a lo largo del espesor del cristal (TSM).

De la misma forma, para una onda acústica desplazándose en un cristal de cuarzo de corte AT de radio r_q , se puede obtener la ecuación de onda usando las coordenadas cilíndricas

$$f_{nmk} = \frac{v}{2\pi} \sqrt{\frac{n^2 \pi^2}{h_q^2} + \frac{\chi_{mk}^2}{r_q^2}} \quad 2.13$$

siendo $n=1,3,5,\dots$, $m=0,1,2,3,\dots$, $k=1,2,3,\dots$, y χ_{mk} es la k -ésima raíz de la función de Bessel de orden m . Si $r_q \gg h_q$, la propagación de la onda de cizalla puede ser tratada unidimensionalmente

$$f_n \approx \frac{v}{2\pi} \sqrt{\frac{n^2 \pi^2}{h_q^2}} = \frac{nv}{2h_q} = \frac{n}{2h_q} \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} = nf_0 \quad 2.14$$

donde f_0 es la frecuencia de resonancia fundamental, μ_q es el módulo de cizalla del cuarzo, ρ_q la densidad del cuarzo y $v = (\mu_q/\rho_q)^{\frac{1}{2}}$. De aquí se puede deducir que la frecuencia de resonancia fundamental está afectada principalmente por el espesor del cristal de cuarzo (otros parámetros son constantes en la ecuación), lo que hace que el corte AT del cristal de cuarzo sea un sensor de masa cuantitativo ultrasensible.

El sensor de QCM, generalmente presenta una estructura tipo sándwich, en la que el cristal de cuarzo se dispone entre un par de electrodos de oro. El electrodo inferior actúa como contacto eléctrico con el resto del circuito oscilador y el superior es la superficie donde se deposita la capa objeto de estudio (Figura 2. 7).

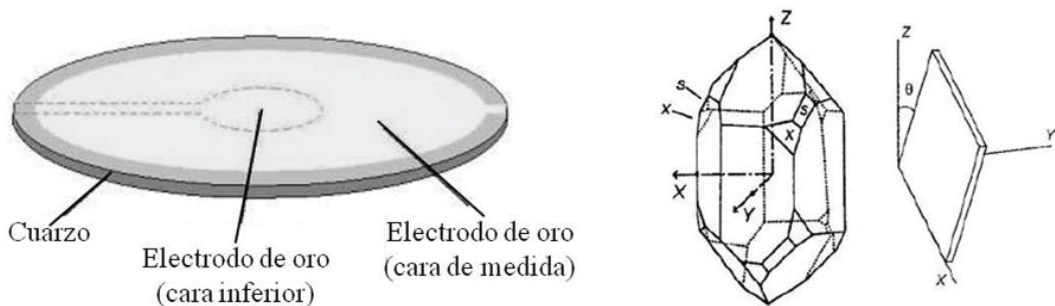


Figura 2. 7: Representación esquemática de un cristal de cuarzo y sus correspondientes ejes cristalográficos, adaptado de la Application Note Número 109 de KSV Instruments (Finlandia).

Cuando un voltaje de radiofrecuencia (RF) cercano a la frecuencia de resonancia, se aplica a través de los electrodos, el cristal de cuarzo oscilará en el modo de cizalla a su frecuencia de resonancia fundamental. Asumiendo que la adsorción de una capa fina sobre el electrodo induce un cambio en el espesor del cristal desde h_q a h'_q , la frecuencia cambiará de f_n a f'_n

$$f'_n = \frac{nv}{2h'_q} \quad 2.15$$

Por tanto el desplazamiento en la frecuencia causado por la adsorción de una capa sobre el sensor se puede expresar como

$$\Delta f = f'_n - f_n = -\frac{nv(h'_q - h_q)}{2h'_qh_q} = -\frac{nv\Delta h_q}{2h'_qh_q} \quad 2.16$$

Combinando las ecuaciones 2. 14 y 2. 16 se obtiene

$$\frac{\Delta f}{f_n} = -\frac{\Delta h_q}{h'_q} \quad 2.17$$

que si se supone que $\Delta h_q \ll h_q$ se puede reescribir como

$$\frac{\Delta f}{f_n} \approx -\frac{\Delta h_q}{h_q} = -\frac{\Delta h_q \rho_q A_q}{h_q \rho_q A_q} = -\frac{\Delta M_q}{h_q \rho_q A_q} \quad 2.18$$

Esta ecuación describe la relación entre el desplazamiento de la frecuencia y el cambio de masa del cristal de cuarzo (ΔM_q). A_q es el área del electrodo existente en la superficie del cristal de cuarzo (no toda la superficie del cristal de cuarzo está recubierta por el material electroactivo, generalmente oro). Para una capa rígida adsorbida que esté distribuida uniformemente y mucho más fina que el cristal, ΔM_q es aproximadamente igual al cambio de masa inducido por la capa adsorbida (Δm_f), de forma que esta ecuación quedaría

$$\frac{\Delta f}{f_n} = \frac{\Delta f_q}{nf_0} = -\frac{\Delta M_f}{h_q \rho_q A_q} = -\frac{\Delta m_f}{h_q \rho_q} \quad 2.19$$

donde Δm_f es el cambio de masa de la capa adsorbida por unidad de área (esto es $\Delta m_f = \Delta M_f / A_q$). Entonces, de esta ecuación deriva la ecuación de Sauerbrey,

$$\Delta m_f = -\frac{h_q \rho_q}{f_0} \frac{\Delta f}{n} = -C \frac{\Delta f}{n} = -Z_q \frac{\Delta f}{2nf_0^2} \quad 2.20$$

donde Δm_f es la masa de la capa adsorbida sobre el sensor, $C = Z_q / (2f_0^2)$ es un factor de sensibilidad dependiente del cristal utilizado, siendo el valor $17.8 \text{ ng}\cdot\text{s}^{-1}$ para los cristales de corte AT, que son usados en esta *Tesis*, Δf es el cambio de frecuencia del cristal de cuarzo al adsorberse material, n es el número de armónico, f_0 es la frecuencia fundamental del cristal de cuarzo (aproximadamente 5 MHz para los cristales utilizados) y Z_q (con valor de $8.8 \cdot 10^6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ en nuestro caso) es la impedancia del cristal de cuarzo que se puede definir según la siguiente expresión,

$$Z_q = \rho_q \mu_q \quad 2.21$$

donde ρ_q es la densidad del cuarzo ($2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y μ_q es el módulo de cizalla del cristal de cuarzo ($2.95 \cdot 10^6 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$).

La ecuación de Sauerbrey relaciona el cambio de masa de la capa adsorbida con el desplazamiento de frecuencia del cristal de cuarzo, siendo la base del desarrollo de las aplicaciones de la QCM como sensor gravimétrico para la detección de masa.

Sin embargo, la ecuación de Sauerbrey puede ser utilizada solamente para estimar el cambio de masa de una capa adsorbida en un la superficie de un resonador cuando la capa adsorbida es rígida, es decir, su movimiento no presenta retardo con respecto al cristal de cuarzo, cuando la masa de la capa depositada es pequeña con respecto al cristal y la película está distribuida uniformemente sobre todo el área activa del electrodo.

Cuando una película viscoelástica se deposita sobre la superficie del resonador de cuarzo en un medio líquido, los fenómenos de fricción en la muestra (pérdidas viscosas), producidos como consecuencia de la hidratación de las muestras, conducen al amortiguamiento de la oscilación del cristal. Si la amortiguación en la película depositada es suficientemente grande, la relación lineal entre Δf y Δm_f no es válida. Por tanto, se requieren parámetros adicionales para caracterizar las propiedades viscoelásticas de la capa adsorbida, siendo el factor de disipación, D , el más importante

$$D = \frac{1}{Q} = \frac{E_d}{2\pi E_s} \quad 2.22$$

donde Q es el factor de calidad del cristal, E_d es la energía disipada durante una oscilación, y E_s es la energía almacenada en el sistema oscilante. Un valor grande de D refleja la formación de una capa viscoelástica, mientras que un valor bajo de D indica una capa rígida y densa adsorbida sobre la superficie del resonador. En primera aproximación, se podría considerar al factor de disipación un parámetro análogo a la tangente de pérdidas de los experimento de reología clásica.¹⁷

La medida de D se basa en el hecho de que a la frecuencia de resonancia la amplitud de oscilación, A , o el voltaje de salida sobre el cristal presenta una respuesta sinusoidal amortiguada tras una conexión-desconexión periódica de la diferencia de potencial que se aplica sobre el cristal, (Figura 2. 8)

$$A(t) = A_0 e^{-t/\tau} \sin(2\pi f t + \varphi) + C \quad 2.23$$

donde τ es el tiempo de decaimiento constante, $A(t)$ es la amplitud de oscilación a tiempo t , A_0 es la amplitud a $t = 0$, y C es una constante. Ajustando el decaimiento de oscilación del resonador oscilando libremente, se puede obtener la frecuencia, f . La frecuencia f de salida es la diferencia entre la frecuencia de resonancia del cristal, f_0 , y la frecuencia constante de referencia, f_r , es decir $f = f_0 - f_r$. El valor de D se puede obtener por la siguiente relación

$$D = \frac{1}{\pi f \tau} \quad 2.24$$

Cuando el resonador de cuarzo está inmerso en un líquido Newtoniano, la frecuencia de respuesta de un resonador de cuarzo se puede describir cuantitativamente con la ecuación de Kanazawa-Gordon¹⁸

$$\Delta f = -n^{1/2} f_0^{1/2} \left(\frac{\eta_l \rho_l}{\pi \mu_q \rho_q} \right)^{1/2} \quad 2.25$$

donde ρ_l y η_l son la densidad y viscosidad del medio líquido. Por otro lado, el cambio en el factor de disipación en un líquido Newtoniano se expresa como

$$\Delta D = 2 \left(\frac{f_0}{n} \right)^{1/2} \left(\frac{\eta_l \rho_l}{\pi \mu_q \rho_q} \right)^{1/2} \quad 2.26$$

Estas ecuaciones demuestran que Δf y ΔD están relacionadas no sólo con las propiedades inherentes del cristal de cuarzo, sino también con la viscosidad del disolvente y su densidad. Por tanto, los desplazamientos en Δf y ΔD inducidos por el comportamiento del polímero en la superficie del resonador se pueden extraer sustrayendo la respuesta del medio.

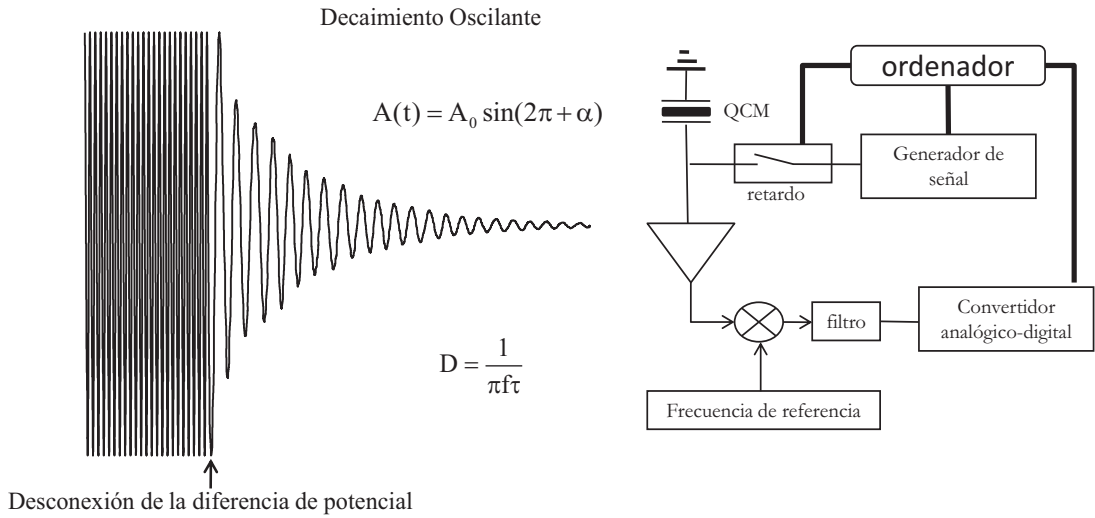


Figura 2. 8: Esquema del proceso de medida mediante una D-QCM y del esquema de la electrónica del equipo.

Kasemo et al.,^{19, 20} mediante la aplicación de modelos mecánicos continuos (modelo de Voigt o el formalismo acústico de multicapas), establecieron un formalismo que permite relacionar los datos experimentales de cambios de frecuencia, Δf , y de disipación, ΔD , con las propiedades viscoelásticas de las película.

Un procedimiento análogo²¹ para el análisis de los resultados obtenidos, de los experimentos realizados usando la D-QCM, es el modelo desarrollado por Johannsmann,²²⁻²⁵ en los años 90 del siglo anterior. Este modelo ha sido la base de prácticamente todos los desarrollos posteriores realizados para el estudio de películas depositadas sobre un cristal de cuarzo, tanto en aire como en líquidos.²⁶ Dicho método consiste en aplicar una aproximación basada en circuitos equivalentes para realizar el análisis cuantitativo del espectro de impedancias.

El análisis de impedancias se lleva a cabo conectando el cristal de cuarzo a un analizador de impedancias y aplicando sobre el cristal una diferencia de potencial a diferentes frecuencias. De la medida de la corriente en función del voltaje aplicado, se obtiene información del espectro de impedancias del cristal o en su forma más habitual de las curvas conductancia - frecuencia, ejemplos de espectros de impedancias se muestran en la Figura 2. 9. La obtención del espectro de impedancias, está basado en la aplicación de la ley de Ohm, puesto que la naturaleza piezoeléctrica de los cristales de cuarzo permite interpretar el comportamiento mecánico del cuarzo mediante el estudio de su respuesta eléctrica, la explicación detallada de esta fenomenología se presentará más adelante.²⁷

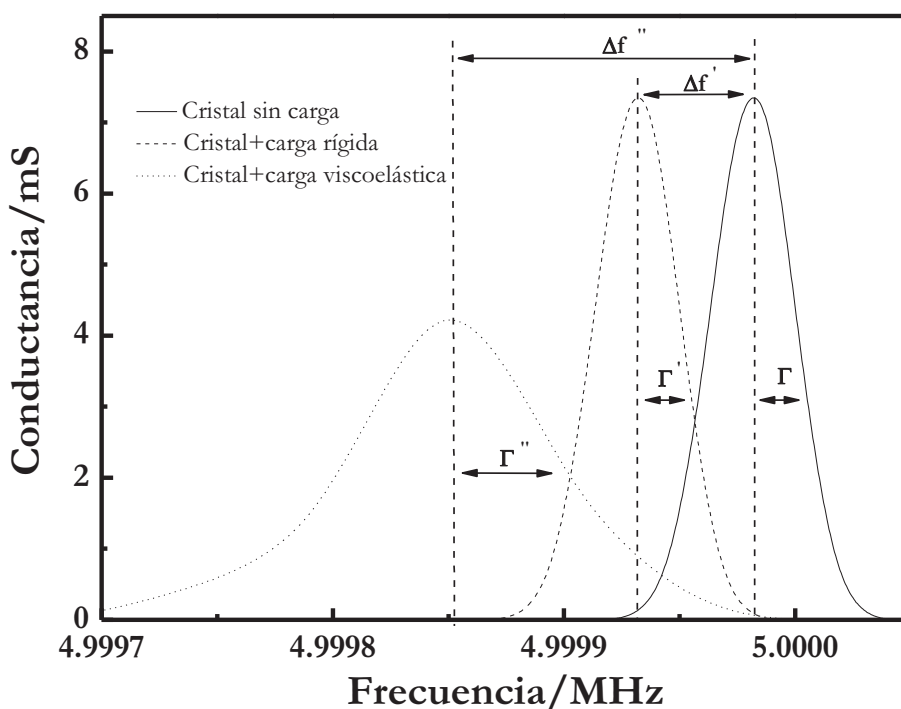


Figura 2. 9: Espectro de impedancias idealizado de un cristal sin carga y con distintas condiciones de carga.

Para realizar un análisis cuantitativo de los resultados obtenidos del espectro de impedancias, representado en la Figura 2. 9, es necesario definir diversos parámetros. En primer lugar, debe tenerse en cuenta que la frecuencia se define como una magnitud compleja, $f^* = f_0 + i\Gamma$, donde la parte real, f_0 , es la frecuencia de resonancia y la componente imaginaria, Γ , la anchura de banda (equivalente al

inverso del tiempo característico de amortiguamiento en el dominio de tiempos). La definición de la frecuencia como una magnitud compleja es algo clásico en todo tipo de experimentos oscilatorios y en particular en reología.¹² Las variaciones en la parte real de la frecuencia se asocian a la adsorción de material sobre el cristal de cuarzo y a la componente elástica de las propiedades mecánicas de dicho material. Mientras que la parte imaginaria de la frecuencia, es decir el ensanchamiento de banda, se relaciona con la componente de fricción viscosa del material adsorbido. Por este motivo, aunque el análisis de los espectros de impedancias es complicado, cuando se realiza adecuadamente conduce a información, no solo de las cantidades de material adsorbido, sino también de las propiedades mecánicas de la película formada.

En los espectros mostrados en la Figura 2. 9, se observan diversos estados del cristal de cuarzo, existiendo una primera curva correspondiente al espectro de impedancias de un cristal donde no hay ningún tipo de película adsorbida (cristal sin carga), dicho espectro se ve modificado por la adsorción de material (proceso de carga) sobre la superficie del cristal produciéndose como efecto más notorio una disminución de la frecuencia de resonancia. Dependiendo de las propiedades mecánicas de la película depositada, también se pueden producir variaciones en la anchura de banda del espectro. Cuando la película adsorbida es rígida, la anchura del espectro de impedancias no se ve afectada $\Gamma \approx \Gamma'$, puesto que durante la oscilación el cristal y la película se mueven solidariamente. Sin embargo, si la carga adsorbida sobre el cristal es de naturaleza viscoelástica, se produce un ensanchamiento de banda junto a la reducción de la frecuencia, $\Gamma < \Gamma''$. Este fenómeno es debido a la disipación viscosa asociada a la naturaleza de la película depositada, que conduce a un retardo en la oscilación de la muestra con respecto al cristal.

Para poder abordar el estudio cuantitativo de películas, en ambos métodos, es necesario conocer de manera independiente el espesor o la densidad de la película, siendo normalmente está última la que se suele considerar igual a la densidad del material a estudiar. Además para poder obtener información cuantitativa precisa de parámetros tales como, espesores y propiedades mecánicas, es necesario realizar medidas para distintos armónicos del cristal de cuarzo.

Los dos métodos comentados anteriormente han demostrado ser válidos para el estudio de películas depositadas sobre un cristal de cuarzo,^{24, 28} siendo posible relacionar la disipación, D , y la anchura de banda del espectro de impedancias, Γ , mediante una simple relación

$$D = Q^{-1} = \frac{2\Gamma}{f} \quad 2. 27$$

La información obtenida de las medidas combinadas de f y D es más o menos crítica dependiendo del sistema que se esté estudiando. En el caso de que la películas sean muy rígidas (bajo valor de D), se puede asumir que la ecuación de Sauerbrey es, en principio, adecuada para describir el comportamiento del material. Sin embargo, cuando estos datos se tratan con el modelo teórico apropiado se hacen evidentes las limitaciones del modelo de Sauerbrey. Adicionalmente, la información de cambios en el factor de disipación es indispensable para cuantificar y separar las componentes viscoelásticas (elasticidad y viscosidad de cizalla) de la película.

Puesto que la ecuación de Sauerbrey no es válida para capas viscoelástica, en estas situaciones se suele aplicar el modelo de Voigt¹⁹ que ha demostrado su validez tanto en medio gas como líquido.

Asumiendo que la capa adsorbida rodeada por un fluido Newtoniano semi-infinito bajo condiciones de no deslizamiento es homogénea con un espesor uniforme, el módulo de cizalla complejo, G , de la capa adsorbida se describe como

$$G = G' + iG'' = \mu_f + i2\pi f\eta_f = \mu_f(1 + i2\pi f\tau_f) \quad 2.28$$

donde G' es el módulo de almacenamiento, G'' el módulo de pérdida, μ_f el módulo elástico de cizalla, η_f es la viscosidad de cizalla de la película, τ_f es el tiempo de relajación característico del película ($\tau_f = \mu_f/\eta_f$). Entonces, Δf y ΔD vienen dados por

$$\Delta f = \text{Im}\left(\frac{\beta}{2\pi\rho_q l_q}\right) \quad 2.29$$

$$\Delta D = -\text{Re}\left(\frac{\beta}{\pi f\rho_q l_q}\right) \quad 2.30$$

donde

$$\beta = \xi_1 \frac{2\pi f\eta_f - i\mu_f}{2\pi f} \frac{1 - \alpha e^{2\xi_1 h_{ac}}}{1 + \alpha e^{2\xi_1 h_{ac}}} \quad 2.31$$

$$\alpha = \frac{\frac{\xi_1}{\xi_2} \frac{2\pi f\eta_f - i\mu_f}{2\pi f\eta_l} + 1}{\frac{\xi_1}{\xi_2} \frac{2\pi f\eta_f - i\mu_f}{2\pi f\eta_l} - 1} \quad 2.32$$

$$\xi_1 = \sqrt{-\frac{(2\pi f)^2 \rho_f}{\mu_f + i2\pi f\eta_f}} \quad 2.33$$

$$\xi_2 = \sqrt{i \frac{2\pi f \rho_l}{\eta_l}} \quad 2.34$$

donde ρ_f es la densidad de la capa adsorbida y h_{ac} su espesor, ρ y η son la densidad y viscosidad respectivamente y los subíndices f y l hacen referencia a la película y al líquido del medio (en medio acuoso $\rho_l \sim 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $\eta_l \sim 1 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$).

Basándonos en las representaciones teóricas ya mencionadas, se puede obtener el espesor hidrodinámico acústico, h_{ac} , la viscosidad de cizalla, η_f , y el módulo elástico de cizalla, ajustando los cambios de Δf y ΔD de los diferentes sobretonos usando el modelo de Voigt.

Para superficies sólidas cubiertas con una capa de polímero inmersa en un medio líquido, las propiedades interfaciales estarán influenciadas de forma significativa por el comportamiento del polímero en la interfase sólido-líquido.

2.2.2.1. Instrumentación

El equipo utilizado en esta Tesis ha sido una Microbalanza Disipativa de Cristal de Cuarzo (D-QCM) modelo Z-500 de la empresa KSV (Finlandia) con la que se han realizado medidas del proceso de adsorción de las monocapas en disolución.

Se han utilizado cristales de 14 mm de diámetro y un espesor de 0.3 mm de espesor de corte AT (como se muestra en la Figura 2. 7) para los que se ha medido la frecuencia fundamental (5MHz) y los armónicos impares hasta el undécimo.

2.2.2.2. Análisis de datos

Para el análisis de los datos experimentales se ha utilizado el paquete comercial QCM-Z Browse que realiza una minimización de las diferencias existentes entre la impedancia experimental y la calculada, mediante el algoritmo de Levenberg-Marquard.

2.2.3. Dispersión de luz dinámica

Cuando la luz impacta en la materia, el campo eléctrico de la luz induce una polarización oscilante de los electrones en las moléculas. Las moléculas entonces, actúan como fuentes de luz secundarias y dispersan luz. Los desplazamientos de frecuencia, la distribución angular, la polarización y la intensidad de la luz dispersada están determinados por el tamaño, la forma y las interacciones moleculares del material dispersante. De esta forma, mediante dispersión de luz se puede obtener información sobre la estructura y dinámica molecular del medio dispersante.²⁹

2.2.3.1. Teoría básica de dispersión de luz

En la teoría clásica de dispersión de radiación,³⁰ un campo electromagnético incidente ejerce una fuerza en las cargas del volumen de dispersión al polarizar el medio y estas cargas al oscilar emiten radiación.

Cuando la luz visible incide sobre muchas subregiones de igual volumen, el campo eléctrico dispersado es la superposición de los campos eléctricos de todas las subregiones. Si todas las subregiones son ópticamente iguales (igual constante dieléctrica) sólo se dará dispersión de luz hacia adelante. Esto ocurre porque todas las ondas dispersadas de cada subregión son idénticas excepto por el factor de fase que depende de la posición relativa. Cada subregión podrá ser combinada con otra subregión cuyo campo dispersado sea idéntico en amplitud pero con la fase opuesta de forma que se cancelan, quedando sólo la luz dispersada hacia adelante.

Sin embargo, si las regiones tienen distinta constante dieléctrica no se dará una cancelación completa y habrá luz dispersada en todas las direcciones puesto que la luz dispersada es un resultado de

las fluctuaciones locales que tienen lugar puesto que las moléculas están constantemente trasladándose y rotando de forma que la constante dieléctrica está fluctuando.

Consideremos un campo eléctrico definido por una onda plana

$$E_i(r, t) = n_i E_0 e^{i(k_i r - \omega_i t)} \quad 2.35$$

donde n_i es el vector unitario en la dirección del campo eléctrico, E_0 la amplitud del campo, k_i el vector de onda y ω_i la frecuencia angular.

Ésta onda plana incide sobre un medio no magnético, no conductor y no absorbente, con una constante dieléctrica media ε_0 (índice de refracción $n = \sqrt{\varepsilon_0}$) cuya constante dieléctrica local viene definida por la siguiente expresión

$$\varepsilon(r, t) = \varepsilon_0 I + \delta\varepsilon(r, t) \quad 2.36$$

donde $\delta\varepsilon(r, t)$ es el tensor de fluctuación de la constante dieléctrica en la posición r a tiempo t , e I es el tensor unitario de segundo rango.

La componente del campo eléctrico a una distancia larga R del volumen de dispersión, con polarización n_f , vector de propagación k_f , y frecuencia ω_f es

$$E_S(R, t) = \frac{E_0}{4\pi R \varepsilon_0} e^{ik_f R} \int_V d^3r e^{i(q \cdot r - i\omega_i t)} \left[n_f \cdot \left[k_f \times \left(k_f \times (\delta\varepsilon(r, t) \cdot n_i) \right) \right] \right] \quad 2.37$$

donde el subíndice V indica que la integral se realiza sobre el volumen de dispersión (Figura 2. 10)

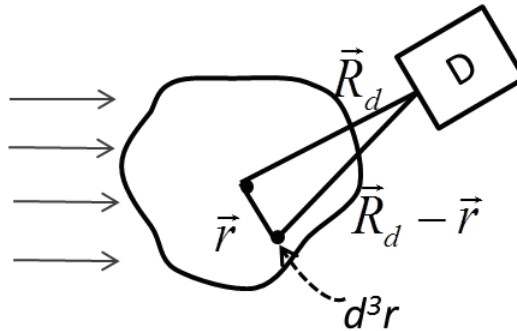


Figura 2. 10: El campo emitido que llega al detector es la superposición de los campos emitidos de todos los volúmenes infinitesimales d^3r en las posiciones r con respecto al centro del volumen iluminado V . El detector está en una posición R respecto al centro del volumen iluminado.

El módulo del vector de onda, q , se define como

$$q = k_i - k_f \quad 2.38$$

donde k_i y k_f apuntan en las direcciones de propagación de la onda incidente y la onda que llega al detector respectivamente y el ángulo entre ellos es el ángulo de dispersión θ (Figura 2. 11).

$$k_i = \frac{2\pi n}{\lambda_i} \quad k_f = \frac{2\pi n}{\lambda_f} \quad 2.39$$

siendo λ_i y λ_f las longitudes de onda en vacío de la radiación incidente y dispersada y n el índice de refracción del medio dispersor.

Es habitual que la longitud de onda del haz incidente y dispersado cambien muy poco en el proceso de dispersión, lo que es conocido como aproximación cuasi-elástica, de forma que

$$|k_i| \cong |k_f| \quad 2.40$$

De esta forma q se puede calcular por la ley de los cosenos puesto que tiene la geometría de un triángulo isósceles (Figura 2. 11)

$$q = 2k_i \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad 2.41$$

Ésta es la denominada *condición de Bragg*, que especifica la componente del vector de onda de la fluctuación de la constante dieléctrica que da pie a la dispersión en un ángulo θ .

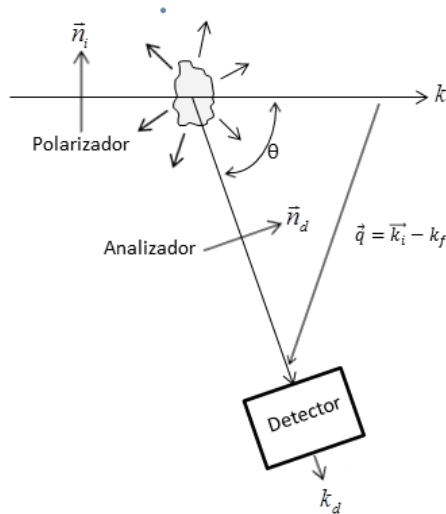


Figura 2. 11: Vector de dispersión q definido por la geometría de la luz incidente y del detector.

La componente del campo eléctrico se puede expresar en términos de la transformada de Fourier de la fluctuación de la constante dieléctrica

$$\delta\epsilon(q, t) = \int_V d^3r e^{iq \cdot r} \delta\epsilon(r, t) \quad 2.42$$

$$E_S(R, t) = \frac{E_0}{4\pi R \epsilon_0} e^{i(k_f R - \omega_i t)} [n_f \cdot [k_f \times (k_f \times (\delta\epsilon(q, t) \cdot n_i))]] \quad 2.43$$

resolviendo los productos vectoriales cruzados la ecuación (2.43) conduce a la siguiente expresión

$$E_S(R, t) = \frac{-k_f^2 E_0}{4\pi R \epsilon_0} e^{i(k_f R - \omega_i t)} \delta\epsilon_{if}(q, t) \quad 2.44$$

siendo la componente del tensor de fluctuación de la constante dieléctrica a lo largo de las direcciones de polarización inicial y final definidas por

$$\delta\epsilon_{if}(q, t) \equiv n_i \cdot \delta\epsilon(q, t) \cdot n_f \quad 2.45$$

A partir de aquí, se puede calcular la función de correlación con el tiempo de E_S como

$$\langle E_S^*(R, 0) E_S(R, t) \rangle = \frac{-k_f^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \langle \delta\epsilon_{if}(q, 0) \delta\epsilon_{if}(q, t) \rangle e^{-i\omega_i t} \quad 2.46$$

La densidad espectral de la luz dispersada que llega al detector se puede determinar a partir de la ecuación 2.46 como:

$$I_{if}(q, \omega_f, R) = \left[\frac{I_0 k_f^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \right] \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \delta\epsilon_{if}(q, 0) \delta\epsilon_{if}(q, t) \rangle e^{-i(\omega_f - \omega_i)t} \quad 2.47$$

siendo $I_0 \equiv |E_0|^2$. En esta ecuación la intensidad es proporcional a λ^{-4} lo que indica que para experimentos de dispersión de luz, la luz dispersada será de mayor intensidad en los experimentos realizados con luz visible que con ondas de radio o infrarrojos. La dependencia con R^2 es la que indica la atenuación esperada para una onda esférica. Además la densidad espectral de luz dispersada sólo depende de ω_f y ω_i a través de su diferencia.

$I_{if}(q, \omega_f, R)$ es proporcional a la densidad espectral de las fluctuaciones de la constante dieléctrica $I_{if}^\beta(q, \omega)$

$$I_{if}^\beta(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \delta\epsilon_{if}^*(q, 0) \delta\epsilon_{if}(q, t) \rangle \quad 2.48$$

siendo la constante de proporcionalidad

$$A = \frac{I_0 k_f^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \quad 2.49$$

A partir de ahora la función de autocorrelación de la fluctuación de la constante dieléctrica será denominada

$$I_{if}^\beta(q, t) = \langle \delta\epsilon_{if}^*(q, 0) \delta\epsilon_{if}(q, t) \rangle \quad 2.50$$

De esta forma se demuestra que el proceso de dispersión que produce el cambio del vector de onda q y el desplazamiento de frecuencia ω se debe a las fluctuaciones de la constante dieléctrica del vector de onda q y la frecuencia ω .

2.2.3.2. Funciones de correlación

En los experimentos de dispersión de luz el campo de luz incidente es suficientemente débil para asumir que el sistema responderá de forma lineal ante él. Cuando la radiación está débilmente acoplada a la materia solo tenemos que saber cómo radiación y materia se comportan por separado, en ausencia del acoplamiento, para describir la forma en la que la materia responde ante la radiación (*teoría de la respuesta lineal*). Esta respuesta de la materia ante la radiación se puede describir completamente en términos de funciones de correlación con el tiempo de variables dinámicas.³¹

Consideremos una propiedad A que depende de la posición y el momento de las partículas en el sistema. Por el movimiento térmico el momento y las posiciones de las partículas están cambiando constantemente, y por tanto también cambia A . Aunque las partículas se mueven según la ecuación de Newton (o Schrödinger) su gran número hace que su movimiento parezca al azar. La dependencia con el tiempo de $A(t)$ parecerá que sigue un patrón de ruido (Figura 2. 12).

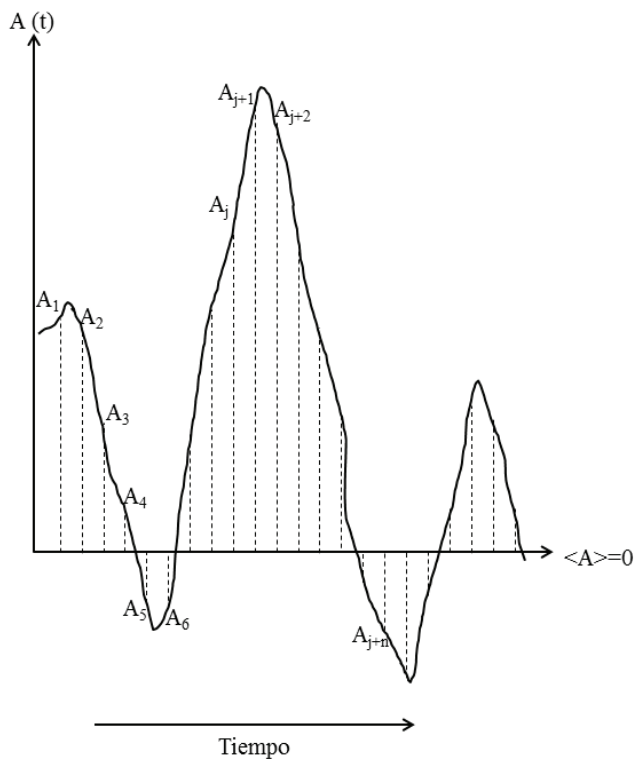


Figura 2. 12: Fluctuación con el tiempo de la propiedad $A(t)$ con el movimiento de las partículas en el fluido. El eje del tiempo está dividido en intervalos discretos, Δt , y la media del tiempo, $\langle A \rangle$, se asume cero por conveniencia.

La propiedad A medida en el seno de la disolución de un sistema en equilibrio es la media con el tiempo, donde t_0 es el tiempo al que la medida es iniciada y T es el tiempo sobre el que se realiza la media. La media es significativa sólo cuando T es grande comparado con el tiempo de fluctuación. En un experimento ideal se realizaría la media de A sobre un período de tiempo infinito.

$$\bar{A}(t_0) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt A(t) \quad 2.51$$

En Mecánica Estadística se asume que una media sobre un tiempo infinito es independiente de t_0 (A sería por tanto una propiedad estacionaria).

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t) \quad 2.52$$

La propiedad A medida a dos tiempos: t y $t+\tau$, en general tendrá distintos valores. Sin embargo, cuando τ es muy pequeño comparado con el tiempo típico de fluctuación en A , $A(t+\tau)$ será muy parecido a $A(t)$. El valor de $A(t+\tau)$ estará correlacionado con $A(t)$ cuando τ es muy pequeño, pero la

correlación se pierde cuando τ se hace grande comparado con el período de fluctuación. La medida de esta correlación es la *función de autocorrelación* de la propiedad A que se define como

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t) A(t + \tau) \quad 2.53$$

Supongamos que el eje de tiempo de la Figura 2. 12 está dividido en intervalos discretos de Δt , de forma que $t=j\Delta t$, $\tau=n\Delta t$, $T=N\Delta t$ y $t+\tau=(j+n)\Delta t$. Si la propiedad A varía muy poco en el intervalo de tiempo Δt , se podría aproximar que

$$\langle A \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j \quad 2.54$$

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j A_{j+n} \quad 2.55$$

donde A_j es el valor de la propiedad al principio del intervalo j . Estos sumatorios se convierten en una mejor aproximación de la media a tiempo infinito según $\Delta t \rightarrow 0$.

En la Figura 2. 12 se observa que muchos términos, como A_{j+n} , son negativos, de esta forma $A_j A_{j+n}$ será negativo. Por tanto en el sumatorio tendrá lugar la cancelación entre algunos términos positivos y negativos. Si consideramos el caso $\langle A(0)A(0) \rangle$ el sumatorio que contribuye a esta autocorrelación es $\sum_j A_j A_j = \sum_j A_j^2$. Puesto que $A_j^2 \geq 0$, todos los términos del sumatorio serán positivos y el total será grande. Lo que esto implica es

$$\sum_{j=1}^N A_j^2 \geq \sum_{j=1}^N A_j A_{j+n} \quad 2.56$$

$$\langle A(0)^2 \rangle \geq \langle A(0)A(\tau) \rangle \quad 2.57$$

De este modo, la función de autocorrelación o bien se mantiene igual a su valor inicial para todos los tiempos τ , en cuyo caso A es una constante del movimiento o decae desde su valor inicial que sería el máximo.

De los antecedentes esperaríamos que la función de autocorrelación de una propiedad no conservativa y no periódica decaiga desde su valor inicial $\langle A^2 \rangle$. Para tiempos τ largos comparados con el tiempo característico de fluctuación de A , $A(t)$ y $A(t+\tau)$ se espera que no estén correlacionados. De esta forma

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A(0) \rangle \langle A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2 \quad 2.58$$

por lo que la función de correlación de una propiedad no periódica decae desde $\langle A^2 \rangle$ hasta $\langle A \rangle^2$ con el tiempo (Figura 2. 13).

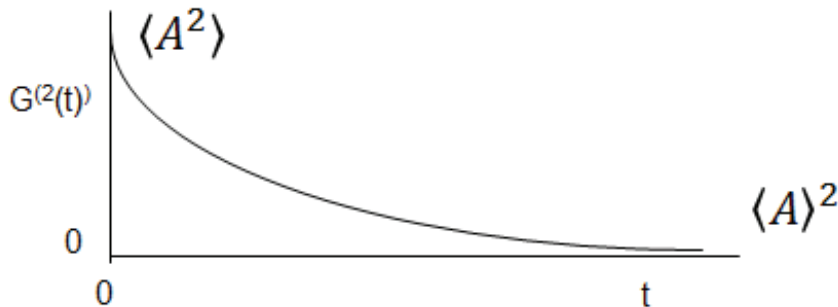


Figura 2. 13: Función de correlación con el tiempo.

En muchas aplicaciones la función de autocorrelación decae como una exponencial simple aunque no siempre ocurre de este modo. A menudo se requieren algunos parámetros que tipifiquen la escala de tiempo para el decaimiento de las correlaciones. Por tanto se define el tiempo de correlación τ_c

$$\tau_c \equiv \int_0^\infty d\tau \frac{\langle \delta A(0) \delta A(\tau) \rangle}{\langle \delta A^2 \rangle} \quad 2. 59$$

Para un decaimiento exponencial $\tau_c = \tau_r$. En general el tiempo de correlación será una función complicada de todos los procesos de relajación que contribuyen al decaimiento de δA .

Si asumimos que los sistemas reales son ergódicos, entonces la función de correlación con el tiempo medida en dispersión de luz debe ser idéntica a la función de correlación con el tiempo de la media agrupada de una propiedad mecánica A ($A(t) \equiv A(\Gamma_t)$) definida por

$$\langle A(0)A(t) \rangle \equiv \int d\Gamma_0 \rho(\Gamma_0) A(\Gamma_0) A(\Gamma_t) \quad 2. 60$$

donde el producto $A(\Gamma_0)A(\Gamma_t)$ depende del tiempo t y el estado inicial Γ_0 , y $\rho(\Gamma_0)d\Gamma_0$ es la probabilidad de encontrar al sistema en el estado inicial Γ_0 .

2.2.3.3. El experimento de dispersión de luz

En un experimento de dispersión de luz un haz de luz es enfocado sobre una región de un fluido, siendo dispersada y posteriormente llegando a un detector. La luz dispersada pasa por un analizador que selecciona una polarización dada y finalmente entra en un detector (que en los experimentos actuales es

un fotomultiplicador). La posición del detector respecto al haz de luz incidente define el ángulo de dispersión θ (Figura 2. 14).

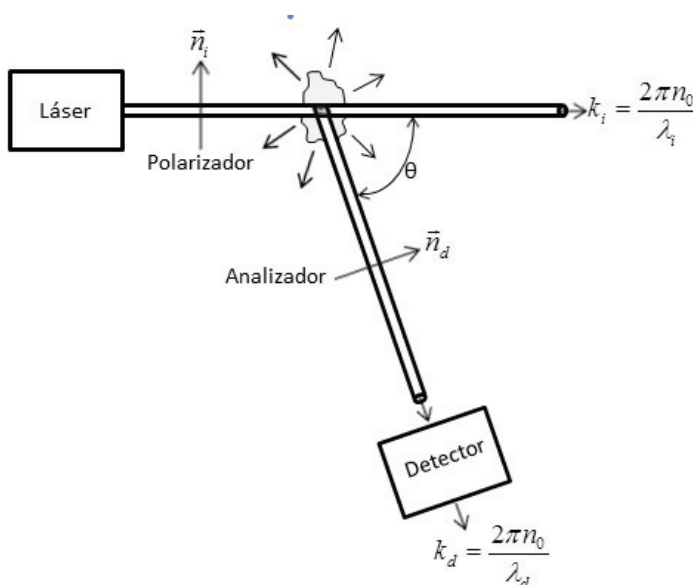


Figura 2. 14: Representación esquemática de un experimento de dispersión de luz.

Físicamente, el campo dispersado instantáneamente se puede considerar una superposición de ondas dispersadas desde cada uno de los centros dispersores individuales. Por tanto este campo dispersado fluctúa en respuesta a los movimientos moleculares de los dispersores. Los métodos de detección utilizados dependen de la escala de tiempo de estas fluctuaciones: los métodos de filtro se utilizan para estudiar procesos de dinámica molecular relativamente rápidos (más rápidos que 10^{-6} segundos) y los métodos de mezcla óptica para procesos más lentos que los anteriores.

En un experimento de dispersión de luz, la luz de un láser pasa a través de un polarizador para definir la polarización del haz incidente y entonces impacta en el medio dispersante

2.2.3.3.1. Movimiento Browniano

Si durante un tiempo t se sigue el movimiento de una molécula en un gas o un líquido, el movimiento descrito por ésta parecerá errático debido a las muchas colisiones que experimenta durante el tiempo de observación. Si este tiempo se divide en intervalos muy pequeños, Δt , entonces el desplazamiento total de la partícula en el tiempo t , $\Delta R(t)$, es la suma de todos los desplazamientos que tienen lugar para cada Δt , que en general será una distribución de saltos de longitud. De acuerdo con el teorema del límite central de la teoría de probabilidad, la probabilidad de una partícula de sufrir un desplazamiento en un volumen d^3R , será una función de distribución Gaussiana

$$G_s(R, t) = \left[\frac{2\pi}{3} < \Delta R^2(t) > \right]^{-3/2} e^{\left[\frac{-3R^2}{2} < \Delta R^2(t) > \right]} \quad 2.61$$

donde $< \Delta R^2(t) >$ es el desplazamiento cuadrático medio de la partícula en el tiempo t . La transformada espacial de Fourier de esta función es la función intermedia de dispersión

$$F_s(q, t) = \int d^3R G_s(R, t) e^{iq \cdot R} \quad 2.62$$

$$F_s(q, t) = e^{-q^2 < \Delta R^2(t) > / 6} \quad 2.63$$

Para un movimiento libre

$$\Delta R(t) = Vt \quad 2.64$$

$$< \Delta R^2(t) > = < V^2 > t^2 \quad 2.65$$

por lo tanto la función intermedia adopta una forma Gaussiana

$$F_s(q, t) = e^{-q^2 < V^2 > t^2 / 6} \quad 2.66$$

Mientras que para un movimiento de difusión

$$< \Delta R^2(t) > = 6Dt \quad 2.67$$

$$F_s(q, t) = e^{-q^2 Dt} \quad 2.68$$

En general, el desplazamiento viene definido por

$$\Delta R(t) = \int_0^t dt V(t) \quad 2.69$$

donde $V(t)$ es la velocidad a tiempo t . El desplazamiento cuadrático medio es por tanto

$$< \Delta R^2(t) > = \int_0^t dt_2 \int_0^t dt_1 < V(t_1) \cdot V(t_2) > \quad 2.70$$

que se puede simplificar a

$$\langle \Delta R^2(t) \rangle = 2 \int_0^t d\tau (t - \tau) \langle V(0) \cdot V(t) \rangle \quad 2.71$$

donde $\langle V(0) \cdot V(t) \rangle$ es la función de autocorrelación de velocidad de la molécula. De las ecuaciones 2. 63 y 2. 71 se deduce que

$$F_s(q, t) = e^{-\frac{1}{3}q^2 \int_0^t d\tau (t - \tau) \langle V(0) \cdot V(t) \rangle} \quad 2.72$$

La función de autocorrelación de velocidades decae a 0 con una forma asintótica para tiempos largos

$$\int_0^t d\tau (t - \tau) \langle V(0) \cdot V(t) \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} t \int_0^\infty d\tau \langle V(0) \cdot V(t) \rangle \quad 2.73$$

La función intermedia para tiempos largos adopta la forma

$$F_s(q, t) = e^{-\frac{1}{3}q^2 \int_0^\infty d\tau \langle V(0) \cdot V(t) \rangle} \quad 2.74$$

Esto nos lleva a asociar el coeficiente de autodifusión D , con la integral temporal de la función de correlación de velocidades es a través de una ecuación tipo Green-Kubo

$$D = -\frac{1}{3} \int_0^\infty d\tau \langle V(0) \cdot V(t) \rangle \quad 2.75$$

De este modo se espera que los resultados de la ecuación de difusión sean válidos para tiempos comparables a los tiempos de correlación de velocidad y el coeficiente de autodifusión sea proporcional al área bajo la función de correlación de velocidad.

A continuación se debe determinar la función de correlación de velocidad de las macromoléculas. Puesto que las macromoléculas tienen un tamaño muy superior al de las moléculas del disolvente, tienen una velocidad media mucho más baja. En el movimiento Browniano se asume que la fuerza sobre una partícula Browniana, $M(dV/dt)$, consiste en una componente friccional sistemática, $-\zeta V$, y una componente fluctuante o al azar, $F(t)$. La ecuación del movimiento de una partícula Browniana (ecuación de Langevin) es por tanto

$$M(dV/dt) = -\zeta V + F(t) \quad 2.76$$

El coeficiente de fricción, ζ , es proporcional a la viscosidad del disolvente, η , y el radio de la esfera, a , según la ecuación de Stokes

$$\zeta = 6\pi\eta a \text{ (condiciones de contorno de pegado)}$$

$$\zeta = 4\pi\eta a \text{ (condiciones de contorno de deslizamiento)}$$

La componente de fricción sistemática representa la tendencia de una partícula Browniana a disminuir su velocidad puesto que, en la media, hay más colisiones en su parte delantera que en la parte trasera. La componente al azar, surge de fluctuaciones ocasionales en las que la partícula experimenta colisiones que la aceleran y desaceleran más allá de su componente de fricción, sin esta componente la partícula iría disminuyendo su velocidad hasta detenerse y ningún mecanismo la haría ponerse en movimiento otra vez. Puesto que esta componente es una función del tiempo al azar, la ecuación de Langevin es una ecuación estocástica diferencial que se puede resolver para dar

$$V(t) = V(0)e^{-\left(\frac{\zeta}{M}\right)t} + \int_0^t d\tau e^{-\left(\frac{\zeta}{M}\right)(t-\tau)} F(\tau) \quad 2.77$$

La función de correlación de velocidad se puede determinar tomando el producto escalar de $V(0)$ con cada término de la ecuación seguido de calcular la media sobre una distribución de Maxwell de velocidades iniciales, entonces

$$\langle V(0) \cdot V(t) \rangle = \langle V(0) \cdot V(0) \rangle e^{-\left(\frac{\zeta}{M}\right)t} + \int_0^t d\tau [e^{-\left(\frac{\zeta}{M}\right)(t-\tau)}] \langle V(0) \cdot F(\tau) \rangle \quad 2.78$$

Generalmente, se asume que la fuerza al azar no se puede correlacionar con la velocidad inicial puesto que solo depende de las fluctuaciones en el disolvente, por tanto

$$\langle V(0) \cdot F(\tau) \rangle = 0 \quad 2.79$$

La función de correlación de velocidad de una partícula Browniana se convierte en

$$\phi(t) \equiv \langle V(0) \cdot V(t) \rangle = \frac{3k_B T}{M} e^{-\left(\frac{\zeta}{M}\right)t} \quad 2.80$$

donde se ha usado el teorema de equipartición

$$\frac{1}{2} M \langle V^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad 2.81$$

para demostrar que $\langle V(0) \cdot V(0) \rangle = \langle V^2 \rangle$.

La sustitución de $\phi(t)$ en la relación de Kubo (ecuación 2.75) nos lleva a la relación de Einstein

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad 2.82$$

La sustitución de $\phi(t)$ en la ecuación 2.70 seguida de la integración necesaria lleva a

$$\langle R^2(t) \rangle = 6Dt - 6D(M/\zeta) \left[1 - e^{-\left(\frac{\zeta}{M}\right)t} \right] \quad 2.83$$

Para tiempos en los que $\left(\frac{\zeta}{M}\right)t$ es pequeño, es decir $t \ll (M/\zeta)$, para una partícula que se mueve libremente, resulta

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{3k_B T}{M} t^2 = \langle V^2 \rangle t^2 \quad 2.84$$

Inicialmente el desplazamiento cuadrático medio se comporta como si fuera para una partícula libre ya que para tiempos muy cortos las moléculas del disolvente son esencialmente estacionarias y la partícula experimenta una fuerza constante.

Para $t \gg (M/\zeta)$

$$\langle R^2(t) \rangle = 6Dt - \frac{6Mk_B T}{\zeta^2} \quad 2.85$$

En los experimentos típicos de dispersión de luz, el término constante de esta ecuación puede ignorarse ($\frac{6Mk_B T}{\zeta^2} \ll 1$).

2.2.3.4. Instrumentación

Los experimentos realizados para esta Tesis se llevaron a cabo con un instrumento ZetaSizer Nano ZS de Malvern Instruments (USA) (Figura 2. 15). Para ello se realizó una acumulación sobre un tiempo suficiente largo de barridos para asegurar una buena estadística de la medida. Adicionalmente cada muestra fue medida diversas veces para mejorar la estadística y descartar la aparición de posibles evoluciones temporales en el comportamiento de la muestra. Todas las medidas se realizaron a una temperatura de 25°C.

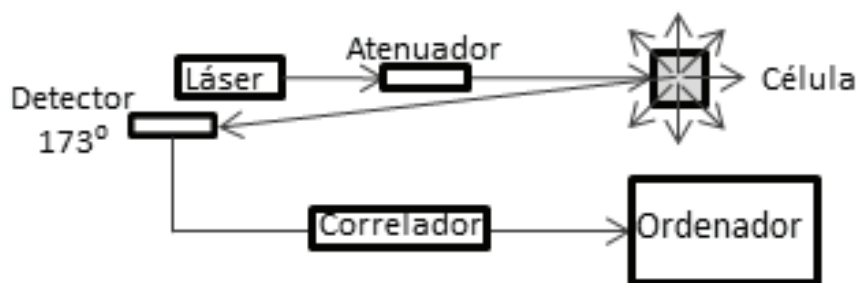


Figura 2. 15: Esquema del dispositivo ZetaSizer Nano ZS para la realización de experimentos de DLS

El instrumento utilizado, emplea un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632 nm. El detector se sitúa a 173°, lo que se denomina detección *cuasibackscattering* y tiene una serie de ventajas frente a la detección a 90°:

El haz incidente no tiene que atravesar toda la muestra. La luz pasa a través de una pequeña extensión de la muestra, lo que permite medir muestras de mayor concentración, de forma que se reduce el efecto conocido como dispersión múltiple, donde la luz dispersada por una partícula puede colisionar en otras partículas lo que afectaría a la intensidad total dispersada. Además, los contaminantes como partículas de polvo son típicamente grandes comparadas con el tamaño de partícula estudiada. Las partículas grandes generalmente dispersan hacia adelante. Por tanto, midiendo *cuasibackscattering* se reduce considerablemente el efecto del polvo.

Además el equipo incorpora un atenuador. La intensidad de luz dispersada debe estar en un rango de valores para que el detector pueda medirla. Para muestras que no dispersan mucha luz, como partículas pequeñas o de baja concentración, la cantidad de luz dispersada se debe aumentar. En esta situación el atenuador permite el paso de una mayor radiación láser a través de la muestra. Para muestras que dispersan demasiada luz, como partículas grandes o muestras muy concentradas, el atenuador reduce la cantidad de luz láser que pasa por la muestra evitando la sobrecarga del detector.

2.2.3.5. Análisis de datos

Para el análisis de las funciones de autocorrelación se utilizó un software CONTIN.³² El software CONTIN es un programa para resolver las ecuaciones integrales lineales de primer orden y sistemas de ecuaciones algebraicas lineales. Se utiliza generalmente en los casos en que los datos experimentales presentan una componente de ruido como ocurre en los sistemas multicomponentes. En este caso la distribución continua de tamaño se determina mediante un algoritmo de Transformada de Laplace inversa.³³

2.2.4. Potencial Z

Este parámetro da información acerca de la estabilidad coloidal. En los sistemas más simples el potencial ζ se relaciona con la carga de la superficie, sin embargo el potencial ζ puede incluso ser de signo contrario a ésta. Una de las cuestiones más importantes es que el potencial ζ controla las interacciones de carga, no la carga en la superficie.³⁴

La mayor parte de las partículas dispersadas en un sistema acuoso, adquirirán carga en la superficie, principalmente por ionización de los grupos de la superficie o por adsorción de especies cargadas. Estas cargas en la superficie modifican la distribución de los iones adyacentes, resultando una capa alrededor de la partícula que es diferente de la disolución (*bulk*). Si la partícula se mueve de forma browniana, esta capa, llamada capa de Stern, se mueve como parte de la partícula. El potencial ζ es el potencial en el límite de esta capa donde deja atrás la disolución *bulk*. Este límite se llama superficie de rotura hidrodinámica o plano de deslizamiento. La carga en este plano será muy sensible a la concentración y tipo de iones en solución.

El potencial ζ es una de las principales fuerzas que median las interacciones entre partículas. Las partículas con un potencial ζ alto con el mismo signo de carga, sea positivo o negativo, se repelen. Para partículas que sean suficientemente pequeñas, y con densidad suficientemente baja para mantenerse en suspensión, un potencial ζ alto le dará estabilidad.

Cuando se aplica un campo eléctrico sobre una suspensión de partículas coloides, las partículas cargadas experimentan una fuerza que las acelera. Sin embargo la fuerza viscosa opuesta aumenta linealmente con la velocidad de forma que la partícula casi instantáneamente alcanza un estado de velocidad constante en el que la fuerza eléctrica y viscosa son equivalentes. En esta situación se puede estimar la velocidad mediante la ley de Stokes de forma

$$\vec{v} = \frac{\vec{F}}{6\pi\eta R} \quad 2.86$$

donde F es la fuerza externa experimentada por la partícula.

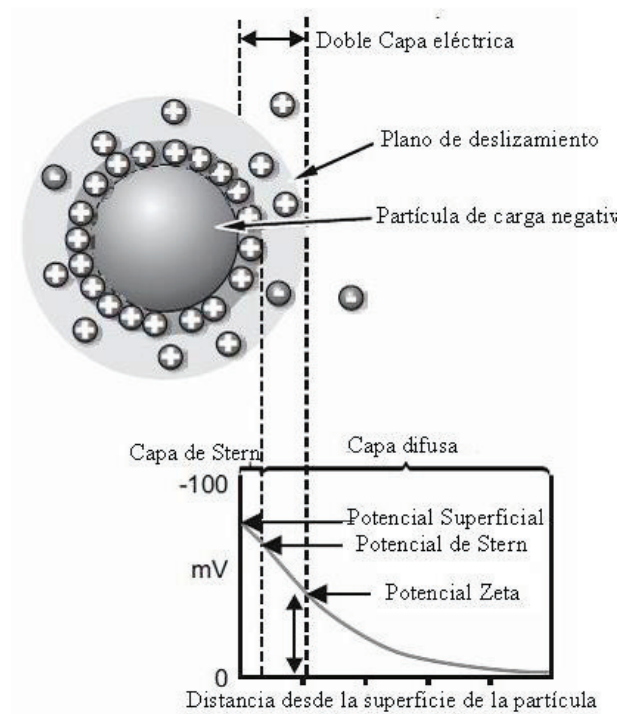


Figura 2. 16: Esquema de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas cargadas.

En general, la fuerza que actúa sobre la partícula causada por el campo eléctrico externo, E , es desconocida. Para campos pequeños la fuerza varía linealmente con el campo, entonces, se puede definir la movilidad electroforética, u , como

$$u = \frac{\vec{v}}{\vec{E}} \quad 2.87$$

Para el caso más simple de una partícula aislada con carga q en el campo E , la fuerza viene definida por la ley de Coulomb siendo qE y combinándolo con las ecuaciones anteriores

$$u = \frac{q}{6\pi\eta R} \quad 2.88$$

La relación general entre la movilidad electroforética, u , y el potencial ζ viene dada por la ecuación de Henry

$$\zeta = \frac{3\eta}{2\varepsilon_0\varepsilon_r f(K_D a)} u \quad 2.89$$

donde $f(K_D a)$ es una función complicada del radio de la partícula, a , y de la longitud inversa de Debye, K_D . Las dos aproximaciones que suelen utilizarse corresponden a los dos casos límites

$$K_D a > 1$$

$$f(K_D a) = 1 + \frac{(K_D a)^2}{16} - 5 \frac{(K_D a)^3}{48} - \frac{(K_D a)^4}{96} \dots \quad 2.90$$

donde $f(K_D a) \approx 1$ es el denominado límite de Hückel y

$$K_D a < 1$$

$$f(K_D a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2K_D a} + \frac{75}{2(K_D a)^2} - \frac{330}{(K_D a)^3} \dots \quad 2.91$$

donde $f(K_D a) \approx 3/2$ es el límite de Smoluchowski.

En estos límites

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} u$$

$$A = \frac{3}{2} \text{ Smoluchowski}, A = 1 \text{ Hückel}$$

2.92

corresponden con los espesores de la doble capa eléctrica ($1/K_D$) que pueden ser grandes comparados con el radio de la partícula (Hückel) o pequeños (Smoluchowski) (ver Figura 2. 17).

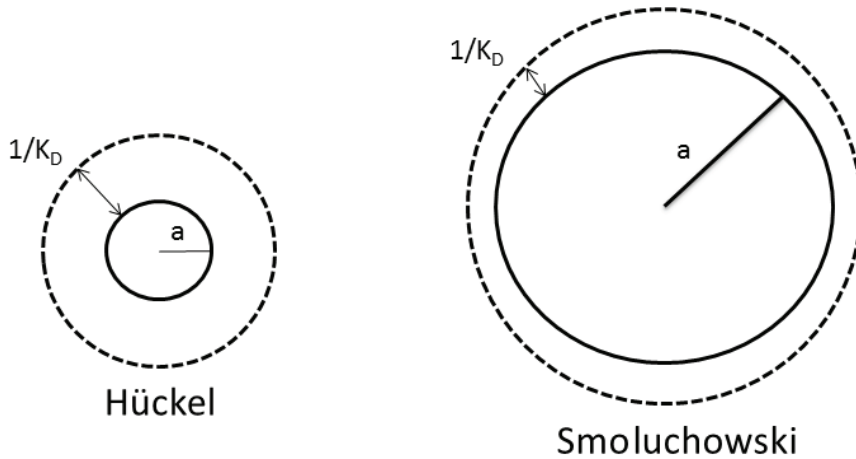


Figura 2. 17: Relación entre el espesor de la doble capa eléctrica y radio de partícula según los modelos de Hückel y Smoluchowski.

Estas relaciones son muy importantes puesto que la medida experimental solamente permite acceder a la movilidad electroforética y es necesario utilizar estas aproximaciones para poder obtener el potencial ζ .

Por último, la densidad de carga superficial, σ_ζ , que es la magnitud que da cuenta de la verdadera carga superficial, puede calcularse a partir de ζ utilizando la ecuación de Loeb

$$\sigma_\zeta = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0K_DK_BT}{ze} \left[\sinh\left(\frac{ze\zeta}{2K_BT}\right) + \frac{2}{K_Da} \tanh\left(\frac{ze\zeta}{4K_BT}\right) \right] \quad 2.93$$

2.2.4.1. Instrumentación

Los experimentos fueron realizados empleando un equipo Zeta Nanosizer modelo ZS de Malvern Instruments (USA) que emplea para realizar las medidas un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632 nm.(Figura 2. 18). Las medidas de ζ se realizaron a 25°C y aplicando un voltaje de 40mV.

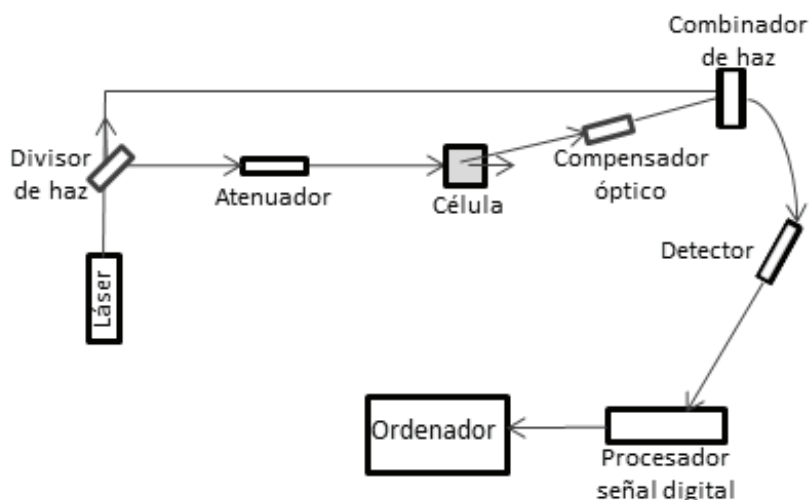


Figura 2. 18 Esquema del dispositivo ZetaSizer Nano ZS para la medida de potencial ζ .

La movilidad electroforética se mide aplicando un campo eléctrico a través de la dispersión. Las partículas en la dispersión con potencial ζ migrarán hacia el electrodo con carga opuesta con una velocidad proporcional a la magnitud del potencial ζ . Esta velocidad se mide usando la técnica de anemometría láser Doppler, que puede ser considerada similar a la dispersión de luz. La frecuencia de movimiento/deslizamiento o el deslizamiento de fase de un haz incidente láser, causado por estas partículas que se mueven se mide como la movilidad de partícula y ésta se convierte en el potencial ζ mediante la introducción de la viscosidad del dispersante y la aplicación de las ecuaciones límite de Smoluchowski o Hückel.

En primer lugar un láser actúa como fuente de luz para iluminar las partículas de la muestra, en este caso se divide en dos para proporcionar un haz incidente y un haz de referencia que se modula para conseguir el efecto Doppler necesario. El haz láser pasa por el centro de la célula de medida y se detecta la dispersión a un ángulo de 13° . Cuando se aplica un campo eléctrico a la célula, algunas partículas que se mueven a través del volumen medido causarán la fluctuación de la intensidad de luz detectada con una frecuencia proporcional a la velocidad de partícula.

Un detector envía esta información a un procesador de señal digital que envía la información a un ordenador donde el software produce un espectro de frecuencia, del que se puede extraer la movilidad electroforética y por tanto el potencial ζ .

La intensidad de la luz dispersada debe estar en un rango específico para que el detector pueda medir correctamente. Si se detecta demasiada luz dispersada para evitar que el detector se sobrecargue, se utiliza un atenuador que reduce la intensidad del láser y por tanto la intensidad de dispersión. Para muestras que no dispersan suficiente luz, el atenuador automáticamente permite el paso de más luz a través de la muestra.

Para corregir posibles diferencias en el espesor de pared de la célula y refracción dispersante, el instrumento tiene instalados compensadores ópticos para mantener alineados los haces dispersados.

2.2.5. Microscopía de fuerza atómica

La Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) es una técnica que permite visualizar materiales y algunas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de pequeñas fuerzas de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. De forma sencilla, se trata de una sonda minúscula (cuya punta es de apenas 5 nanómetros) que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza entre los átomos del material y de dicha punta. El esquema de un clásico AFM se muestra en la Figura 2. 19.

El principio básico de esta técnica consiste en una sonda que se mantiene próxima a la superficie de la muestra por un mecanismo de retro-alimentación mientras realiza el barrido, produciéndose un movimiento de la sonda entorno a una distancia sonda-muestra fija, pudiéndose obtener información topográfica de la muestra.

Varias sondas son utilizadas, siendo las más comunes las *palancas* (cantilevers) con puntas integradas construidas con silicio, Si, o con nitruro de silicio, Si_3N_4 , generalmente el radio de curvatura de estas sondas está comprendido entre 5 y 20 nm.

Durante la medida, la flexión de la *palanca* es normalmente monitorizada ópticamente,³⁵ mediante un láser enfocado en la parte posterior de la *palanca* (cantilever), el haz reflejado a una determinada distancia es monitorizado mediante un fotodiodo de cuatro cuadrantes. Este sistema magnifica la flexión de la *palanca*, permitiendo sensibilidades en el orden de Angstroms. Durante las medidas, existen diferentes modos de operación, siendo el más simple aquel en el que la sonda toca la muestra durante su movimiento sobre la superficie, estando este movimiento controlado por un escáner, piezoeléctrico,³⁶ este permite el movimiento de la sonda de manera precisa en las tres direcciones del

espacio (x , y , z). Durante el barrido en el eje z , la señal del fotodiodo pasa a través de un circuito de retroalimentación, controlando que la distancia entre la sonda y la muestra se mantengan constantes durante todo el proceso de barrido. Dado que la *palanca* actúa como un resorte, con deflexión fija, durante el proceso de medida es necesario que se mantenga constante la fuerza ejercida por la sonda sobre la muestra, siendo la distancia necesaria que precisa moverse el escáner en el eje z para mantener esta deflexión constante una representación de la topografía de la muestra.

Una gran ventaja que presenta el AFM con respecto a otras técnicas de microscopía como TEM y SEM es la facilidad con la que se puede utilizar en diversas condiciones ambientales. Dependiendo del tipo de experimento la resolución puede variar, presentando una resolución en alturas del orden de Angstrom, mientras que la resolución lateral está en torno a 1 nm. Con el objetivo de obtener la mejor resolución de trabajo deben optimizarse el estado de la muestra, los niveles de ruido electrónico y acústico, junto con las condiciones experimentales.

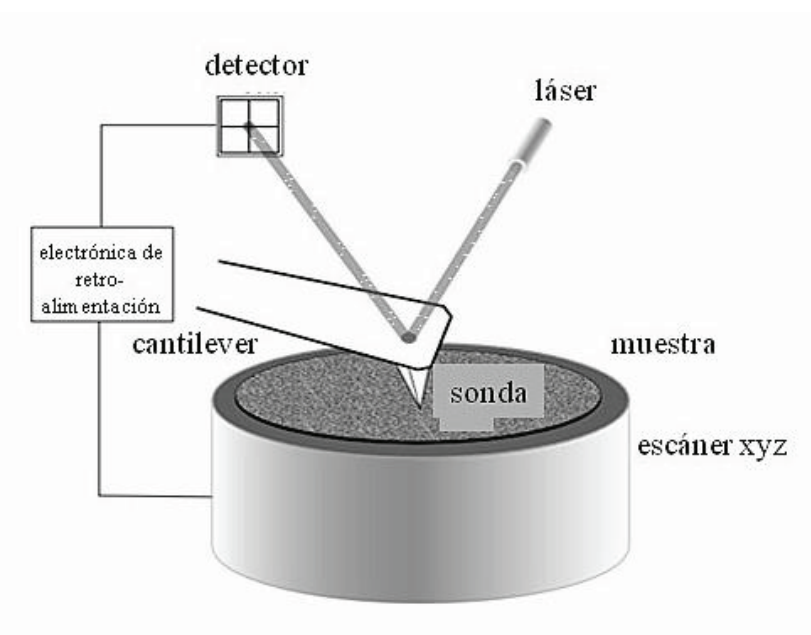


Figura 2. 19: Esquema de un AFM.

Existen diversos modos de operación cuando se emplea un AFM, siendo los más comunes:

- Modo de contacto (C-AFM)
- Modo Tapping (TM-AFM) o semicontacto, utilizado en esta *Tesis*.
- Modo de no contacto (NC-AFM)

2.2.5.1. Modo de Tapping

Este modo de medida permite obtener imágenes de la superficie de la muestra con alta resolución en aquellas muestras que pueden ser dañadas fácilmente o que se pueden desprender del sustrato. Esto

elimina problemas típicos del empleo del AFM como son fricción, adhesión, interacciones electrostáticas, etc. En esta técnica la *palanca* oscila en condiciones de resonancia o próximo a la misma usando para ello un cristal piezoeléctrico. El movimiento del piezo causa una oscilación de la *palanca* con gran amplitud cuando la aguja no está en contacto con la superficie. La aguja oscilante se mueve después hacia la superficie hasta que la toca de forma ligera. Durante el barrido, la oscilación vertical de la aguja hace que esta contacte y se aleje de manera alternativa de la superficie, a una frecuencia comprendida habitualmente entre los 50 y los 500 kHz. Dado que la oscilación de la *palanca* provoca un contacto intermitente con la superficie, es necesario reducir su oscilación debido a la pérdida de energía causada por la aguja contactando en la superficie, la reducción de la amplitud de oscilación identifica y mide detalles de la superficie. La fuerza de la *palanca* durante la oscilación en modo tapping es del orden de 1-100 N/m.

En las medidas en modo tapping, la amplitud de oscilación del *cantilever* se mantiene constante por un bucle de retroalimentación. La selección de la frecuencia óptima de oscilación es asistida mediante software y la fuerza en la muestra es ajustada automáticamente, manteniéndose en el mínimo nivel posible. Cuando la aguja pasa sobre una elevación en la superficie, la *palanca* tiene menos espacio para oscilar y su amplitud de oscilación decrece, ocurre lo opuesto cuando se encuentra una depresión. La amplitud de oscilación de la aguja se mide por el detector y entra en la electrónica de detección del equipo. El bucle digital de retroalimentación ajusta la separación entre la aguja y la muestra para mantener constante la amplitud y fuerza en la muestra.

Cuando la punta interacciona con la superficie, la alta frecuencia (50–500 kHz) a la que se produce dicha interacción provoca que las fuerzas de adhesión entre la muestra y punta se vean reducidas, no pegándose la punta a la superficie durante el barrido, lo que evita el deterioro de la superficie durante las medidas en modo Tapping, además la ausencia de fuerzas de cizalla sobre la muestra, dado que la fuerza aplicada es siempre vertical, se tiene un movimiento vertical altamente estable y favorece la reproducibilidad de las medidas.

2.2.5.2. Equipo de medida

Las medidas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente usando una AFM modelo Nanoscope III (Digital Instruments, USA) en el modo tapping, usándose una punta de silicio modelo RTESP (Veeco Instrument, USA). El análisis de las medidas fue realizado utilizando el paquete de análisis WSxM v4.0 de Nanotec Electrónica (España).³⁷

2.2.6. Tensión superficial

La tensión superficial tiene su origen en la diferencia de energía entre las moléculas localizadas en la superficie y en el interior de la fase (“*bulk*”) de un material.³⁴ Si tomamos como ejemplo un líquido puro o un sólido en equilibrio con su fase vapor, la energía $E_{A,bulk}$ por molécula en el *bulk* es:

$$E_{A,bulk} = \frac{z_b}{2} W_{AA} \quad 2.94$$

donde W_{AA} es la energía de interacción y z_b el número de vecinos más cercanos en la fase *bulk*. De forma análoga, para moléculas en la superficie es

$$E_{A,s} = \frac{z_s}{2} W_{AA} \quad 2.95$$

donde z_s es el número de vecinos cercanos a la molécula de la superficie.

Puesto que W_{AA} es negativo y $z_b > z_s$, mover una molécula desde la fase *bulk* a la superficie aumenta la energía interna. Es decir, para crear una nueva superficie se debe realizar un trabajo. La energía E_s para crear un área A viene definida por

$$\frac{E_s}{A} = \left(\frac{E_{A,s} - E_{A,bulk}}{a_0} \right) = \frac{1}{2} \frac{W_{AA}(z_s - z_b)}{a_0} \quad 2.96$$

donde a_0 es el área por molécula en la superficie.

Para calcular la tensión superficial, también se debe considerar una contribución entrópica, sin embargo, la contribución energética es generalmente de mayor magnitud. A temperatura y presión constantes, el trabajo w , necesario para crear una nueva superficie es proporcional al número de moléculas transportadas a la superficie y por tanto, al área de la nueva superficie. Así se puede expresar en una ecuación lineal básica

$$w = \gamma \Delta A \quad 2.97$$

donde la constante de proporcionalidad γ se denomina tensión superficial. Así, para un fluido, la tensión superficial γ es la energía libre por unidad de área y sus unidades son $J \cdot m^{-2}$ o $N \cdot m^{-1}$.

A continuación se resumen los fundamentos físicos de las medidas de ésta propiedad y algunas de las técnicas que pueden usarse para la medida de esta propiedad, aunque en este trabajo los valores experimentales se obtienen mediante el último de los métodos que se describen a continuación.

2.2.6.1. La ecuación de Young-Laplace

Implícitamente se supone que las interfases son planas. Sin embargo, existen multitud de fenómenos asociados con la curvatura de interfases denominados fenómenos de capilaridad. Para describir la deformación de una superficie es necesario introducir dos radios de curvatura (R_1 y R_2) (ver Figura 2. 20). Un aumento infinitesimal de dicha superficie se puede expresar como

$$\Delta A = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx \quad 2.98$$

de forma que el trabajo necesario para realizar este incremento de área es

$$dw_s = \gamma(xdy + ydx) \quad 2.99$$

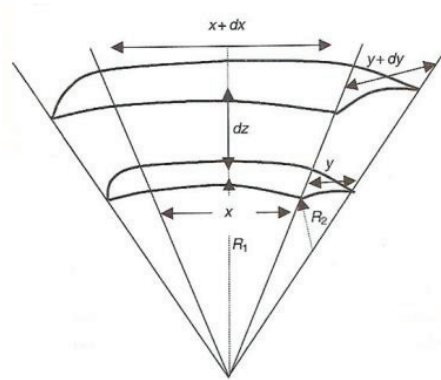


Figura 2. 20: Construcción geométrica de los radios de curvatura para una deformación arbitraria de una superficie.

En equilibrio, este trabajo debe ser igual al resultante de la diferencia de presión a ambos lados de la superficie

$$dw = \Delta Pxydz \quad 2.100$$

La geometría descrita en la Figura 2. 20 permite escribir

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \quad o \quad dx = \frac{xdz}{R_1} \quad 2.101$$

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \quad o \quad dy = \frac{ydz}{R_2} \quad 2.102$$

lo que junto con las ecuaciones 2. 99 y 2. 100 conduce a la ecuación básica de la capilaridad, propuesta por Young y Laplace

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad 2.103$$

que en el caso más simple, cuando sólo existe un único radio de curvatura (superficie esférica), $R_1=R_2=r$, toma una forma más simple

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad 2.104$$

2.2.6.2. Técnicas de medida de tensión superficial

2.2.6.2.1. Métodos del anillo de De Noüy y de la placa de Wilhelmy

El primero de estos métodos consiste en determinar la fuerza necesaria para separar un anillo (Pt-Ir), que previamente se ha puesto en contacto con la superficie, de la disolución. La fuerza por unidad de superficie necesaria para separar el anillo de la superficie del líquido (suponiendo que el ángulo de contacto es cero) será su tensión superficial, γ , multiplicada por el perímetro ($4\pi R$, siendo R el radio del anillo promedio entre el radio interno y externo).

El procedimiento habitual de medida consiste en pesar, mediante una balanza de precisión, el anillo (P_{anillo}) sumergiéndolo posteriormente en el líquido mediante el desplazamiento vertical del vaso que contiene el líquido. Este vaso se hace descender lentamente mientras se realizan medidas con la balanza, y el valor máximo de peso obtenido, P_{max} , se puede relacionar con la tensión superficial mediante

$$P_{\text{max}} = P_{\text{anillo}} + 4\pi R\gamma \quad 2. 105$$

Este método requiere la utilización de factores de corrección relacionados con el ángulo de contacto, las dimensiones del anillo y el volumen del líquido elevado por el anillo sobre la superficie del líquido.

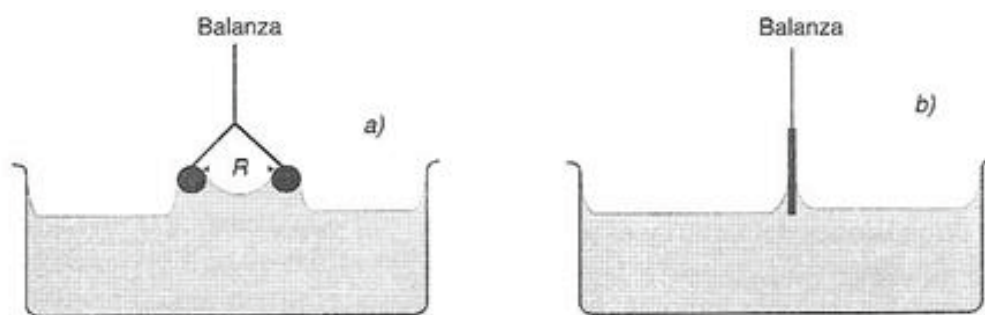


Figura 2. 21: determinación de la tensión superficial usando un anillo de De Noüy (a) y una placa de Wilhelmy (b).

El método de la placa de Wilhelmy es un método similar al anterior, pero que no requiere factores de corrección. Se basa en la observación de que una placa muy fina de vidrio, papel o Pt-Ir con un recubrimiento poroso, soporta, en contacto con la superficie del líquido un menisco. En este método se puede medir el peso promedio en una posición fija de la placa o el peso máximo. En cualquier caso el peso total, P_{total} , que determina la balanza es

$$P_{total} = P_{placa} + \gamma l \quad 2. 106$$

donde P_{placa} es el peso de la placa y l el perímetro. Generalmente la balanza se tara con P_{placa} .

2.2.6.2.1.1. Instrumentación

Las medidas experimentales se llevaron a cabo mediante el método de una placa de Whilhelmy (en este caso de platino), utilizando un tensiómetro digital Krüss K10ST con un multímetro acoplado. Para controlar la temperatura también se conecta a un baño termostático, manteniéndose la temperatura a 25°C constante.

Antes de realizar cada medida, la placa y las celdas portamuestras deben limpiarse con el fin de obtener resultados buenos y reproducibles. La limpieza de la placa de platino se lleva a cabo calentándolo sobre la zona reductora de un mechero de alcohol, pero evitando un excesivo calentamiento que pueda deformar la placa o generar negro de platino en su superficie. En cuanto a la limpieza del material de vidrio, se lleva a cabo mediante disolución piraña (70% H_2SO_4 30% H_2O_2) o potasa alcohólica.

El procedimiento de medida comienza con la suspensión de la placa limpia del gancho del tensiómetro y ajuste a cero de éste. A continuación se sube el portamuestras hasta que el borde de la placa se quede a un milímetro de la superficie del líquido y se eleva la muestra lentamente hasta que el borde de la placa quede mojado por el líquido. Se activan los servomotores de forma que el instrumento eleva la placa hasta que se alcanza la fuerza máxima antes de que rompa el menisco. La medida de la tensión superficial se toma automáticamente dando valores absolutos que no deben ser corregidos. La medida se repite al menos cinco veces hasta que los valores coinciden dentro del error experimental. La sensibilidad del equipo es $\pm 0.01 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ y la repetitividad típica de las medidas de tensión superficial es $\pm 0.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. La temperatura de la muestra se mantuvo en $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ recirculando agua por la camisa del portamuestras desde un termostato (Julabo HC ultratemp F30).

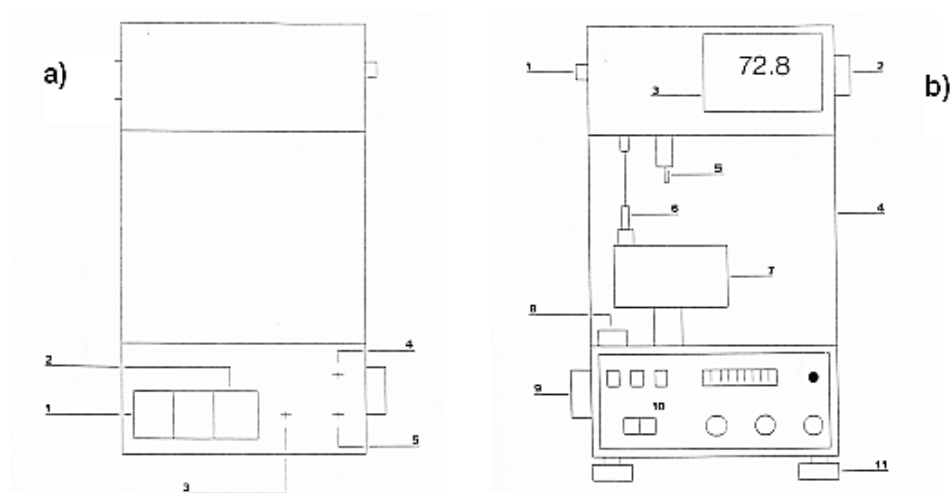


Figura 2. 22: Esquema del tensiómetro digital K10ST. a) Parte trasera. (1) interruptor principal, (2) conexión para cable de red, (3) enchufe para cable registrador, (4) y (5) conexiones para entrada y salida de líquido procedente del termostato. b) Parte frontal. (1) mando de ajuste cero, (2) mando de control para la lectura digital, (3) display digital, (4) puerta, (5) gancho para suspender el anillo o plato, (6) termómetro Pt-100, (7) cámara termostática, (8) nivel de burbuja, (9) tornillo de elevación de la muestra, (10) panel frontal, (11) pata giratoria para nivelado.

2.2.6.2.2. Método de gota colgante

Un método alternativo para medir la tensión interfacial se basa en el análisis de la forma de una gota colgante.³⁸ La forma de la gota está determinada por una combinación de la tensión superficial y el efecto de la gravedad. Las fuerzas de la superficie tienden a hacer las gotas esféricas mientras que la gravedad tiende a elongarlas de forma que el análisis de la forma de la gota permite determinar su tensión superficial.

Para gotas axisimétricas, como es el caso de las gotas colgantes, existen modelos matemáticos que resuelven numéricamente la ecuación de Young-Laplace (ecuación 2. 103).

Rotenberg et al³⁹ desarrollaron la técnica denominada “Axisymmetric Drop Shape Analysis Profile” (ADSA-P) que ajusta el perfil de la gota medido a una curva Laplaciana. Se crea una función que describe la desviación del perfil experimental del teórico como la suma de los cuadrados de las distancias normales entre los puntos experimentales y la curva calculada. Esta función se minimiza por un procedimiento de regresión no lineal dando el valor de la tensión superficial además del volumen de la gota, la superficie, radio de curvatura y ángulo de contacto.

Cheng et al⁴⁰ automatizaron la metodología con la adquisición digital de la imagen y su análisis. Las gotas colgantes se obtienen mediante una cámara de vídeo conectada al ordenador de forma que el

software de análisis extrae automáticamente cientos de coordenadas del perfil de la gota, que serán analizadas por el método ADSA-P para obtener la tensión superficial.

2.2.6.2.3. Instrumentación

En un tensiómetro de gota (Figura 2. 23) la muestra es una gota colgante formada en el extremo de un capilar. Una fuente de luz ilumina la muestra pasando primero a través de un difusor de vidrio opaco. Una cámara CCD acoplada a un microscopio se conecta a un digitalizador que captura las imágenes y digitaliza cada “frame”. Cada imagen llega al ordenador en el que se realizan los cálculos necesarios para llegar al valor de tensión superficial mediante el método ADSA.

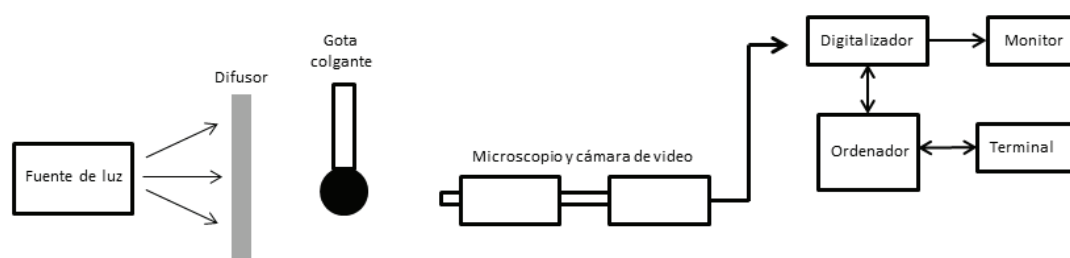


Figura 2. 23: Esquema de un dispositivo experimental para medidas de tensión superficial con gota colgante.

2.3. BIBLIOGRAFIA

1. Mohr, A.; Nylander, T.; Piculell, L.; Lindman, B.; Boyko, V.; Bartels, F. W.; Liu, Y.; Kurkal-Siebert, V., Mixtures of cationic copolymers and oppositely charged surfactants: effect of polymer charge density and ionic strength on the adsorption behavior at the silica-aqueous interface. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2012**, 4,1500.
2. Guzmán, E.; Ritacco, H.; Rubio, J. E. F.; Rubio, R. G.; Ortega, F., Salt-induced changes in the growth of polyelectrolyte layers of poly(diallyldimethylammoniumchloride) and poly(4-styrene sulfonate of sodium). *Soft Matter* **2009**, 5, 21302.
3. Rothen, A., The ellipsometer, an apparatus to measure thicknesses of thin films. *Rev. Sci. Inst.* **1945**, 16, 26.
4. Tompkins, H. G., A User's Guide to Ellipsometry. Academic Press Inc.: Amsterdam, 1993.
5. Azzam R.M.A.; Bashara, N. M., Ellipsometry and Polarized Light. North-Holland Publishing: Amsterdam, 1977.
6. Fakhraai, Z.; Valadkhan, S.; Forrest, J. A., Qualitative discrepancy between different measures of dynamic in thin polymer films. *Eur. Phys. J. E* **2005**, 18, 143.
7. Bertsekas, D. P., Nonlinear Programming. Athenas Scientific: Belmont, 1999.

8. Drude, P., The Theory of Optics. Longmans, Green, and Co.: New York, 1901.
9. Palik, E. D., Handbook of Optical Constant of Solid. Academic Press Inc.: Amsterdam, 1985.
10. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.* **1959**, 155, 206.
11. Lu, C.; Czanderna, A. W., Applications of piezoelectric quartz crystal microbalance. Elsevier: Amsterdam, 1984.
12. Steinem, C.; Janshoff, A., Piezoelectric Sensors. Springer Verlag: Berlin-Heidelberg, 2006.
13. Mason, W. P.; Thurston, R. N., Physical acoustic: principles and methods. Academic Press: New York, 1977.
14. Auld, B. A., Acoustic fields and waves in solids. John Wiley and Sons, Inc.: Florida, 1990.
15. Liu, G.; Zhang, G., QCM-D Studies on Polymer Behavior at Interfaces. Springer Heidelberg, 2013.
16. Schmitt, R. F.; Allen, J. W.; Vetelino, J. F.; Parks, J.; Zhang, C., Bulk acoustic wave modes in quartz for sensing measurand-induced mechanical and electrical property changes. *Sensors and Actuators B* **2001**, 76, 95.
17. Larsson, R. G., The Structure and Rheology of Complex Fluids. Oxford University Press: Oxford, 1999.
18. Kanazawa, K. K.; Gordon II, J.G., Frequency of a Quartz Microbalance in Contact with Liquid. *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1770.
19. Voinova, M. V.; Rodahl, M.; Jonson, M.; Kasemo, B., Viscoelastic acoustic response of layered polymer films at fluid-solid interfaces: Continuum mechanics approach. *Physica Scripta* **1999**, 59, 391.
20. Rodahl, M.; Hook, F.; Krozer, A.; Brzezinski, P.; Kasemo, B., Quartz-Crystal Microbalance setup for frequency and Q-factor measurements in gaseous and liquid environments. *Rev. Sci. Inst.* **1995**, 66, 3924.
21. Janshoff, A.; Galla, H. J.; Steinem, C., Piezoelectric mass-sensing devices as biosensors - An alternative to optical biosensors? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4004.
22. Johannsmann, D.; Mathauer, K.; Wegner, G.; Knoll, W., Viscoelastic Properties of Thin-Films probed with a Quartz-Crystal Resonator. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 7808.
23. Johannsmann, D., Viscoelastic analysis of organic thin films on quartz resonators. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 501.
24. Johannsmann, D., Viscoelastic, mechanical, and dielectric measurements on complex samples with the quartz crystal microbalance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 4516.
25. Domack, A.; Prucker, O.; Ruhe, J.; Johannsmann, D., Swelling of a polymer brush probed with a quartz crystal resonator. *Phys. Rev. E* **1997**, 56, 680.
26. Rodahl, M.; Hook, F.; Fredriksson, C.; Keller, C. A.; Krozer, A.; Brzezinski, P.; Voinova, M.; Kasemo, B., Simultaneous frequency and dissipation factor QCM measurements of biomolecular adsorption and cell adhesion. *Faraday Discuss.* **1997**, 229.
27. Krimholtz, R.; Leedom, D. A.; Matthaei, G. L., New equivalent circuits for elementary piezoelectric transducer. *Electronics Lett.* **1970**, 6, 398.
28. Kanazawa, K. K., Steady state and transient QCM solutions at the metal | solution interface. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 524-525, 103.

29. Berne, B. J.; Pecora, R., Dynamic Light Scattering with applications to Chemistry, Biology and Physics. Dover Publications: Mineola, 1976.
30. Berne, B. J.; Pecora, R., Laser Light-Scattering from Liquids. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1974**, 25, 233.
31. Zwanzig, R., Time Correlation Functions and Transport Coefficients in Statistical Mechanics. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1965**, 16, 67.
32. Provencher, S. W., A Constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by Linear Algebraic or Integral Equations. *Computer Phys. Comm.* **1982**, 27, 213.
33. Gregory, R. B., Analysis of Positron-Annihilation Lifetime Data by Numerical Laplace Inversion - Corrections for Source Terms and Zero-time Shift Errors. *Nuclear Instr. Methods Phys. Res. A* **1991**, 302, 496.
34. Evans, F.; Wennerström, H., The Colloidal Domain. Wiley-Vch: Berlin-Heidelberg, 1999.
35. Dcosta, N. P.; Hoh, J. H., Calibration of Optical-Lever sensitivity for Atomic Force Microscopy. *Rev. Sci. Instr.* **1995**, 66, 5096.
36. Moheimani, S. O. R.; Yong, Y. K., Simultaneous sensing and actuation with a piezoelectric tube scanner. *Rev. Sci. Instr.* **2008**, 79, 073702.
37. Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A. M., WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instr.* **2007**, 78, 013705.
38. Chen, P.; Kwok, D. Y.; Prokop, R. M.; Rio, O. I. d.; Sunsar, S. S.; Neumann, A. W., Drops and Bubbles in Interfacial Research. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1998.
39. Rotenberg, Y.; Boruvka, L.; Neumann, A. W., Determination of Surface-Tension and Contact-Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces.. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 93, 169.
40. Cheng, P.; Li, D.; Boruvka, L.; Rotenberg, Y.; Neumann, A. W., Automation of Axisymmetric Drop Shape-Analysis for Measurement of Interfacial-Tensions and Contact-Angle. *Colloids Surf.* **1990**, 43, 151.

***CAPÍTULO 3: MEZCLAS
DE PDADMAC CON
TENSIOACTIVOS DE
INTERÉS COSMÉTICO***

El presente *Capítulo* se centra en el estudio de la interacción de un polímero cargado de naturaleza catiónica y un conjunto de tensioactivos iónicos, en concreto dos de naturaleza aniónica y uno de tipo zwitteriónico. El interés en el estudio de este tipo de sistemas mixtos (polímero-tensioactivo) radica en su empleo en múltiples aplicaciones con interés industrial y tecnológico, entre las que se pueden destacar la fabricación de materiales funcionales, la recuperación de aceites o la preparación de productos de higiene personal.^{1- 6}

En concreto, el sistema aquí estudiado es el formado por el Cloruro de Poli(dialil-dimetilamonio) (PDADMAC) y cocoil metilaurato sódico (CMTS), lauriléter sulfato sódico (LESS) o cocoil betaína (CB) como tensioactivos, siendo los dos primeros tensioactivos aniónicos, mientras que el último es de carácter zwitteriónico. Este último dependiendo de las condiciones del medio, particularmente su pH, puede comportarse como catiónico, aniónico o neutro (las fórmulas moleculares del polímero y de los tensioactivos utilizados en este estudio se encuentran en la *Sección 2* del *Capítulo 2*). Este tipo de sistemas juegan un papel fundamental en el diseño de formulaciones de productos de cosmética capilar como pueden ser acondicionadores y champús.^{1, 7, 8}

El PDADMAC es un polímero ampliamente estudiado en la literatura tanto de manera individual, como formando complejos con diversos tensioactivos o multicapas con polielectrolitos de carga opuesta.⁹⁻¹⁸ Además presenta múltiples aplicaciones en diversos campos tecnológicos, entre ellos cabe destacar: agente floculante en tratamiento de aguas, agente de retención en la fabricación de papel y como agente acondicionador en productos cosméticos de tratamiento capilar.^{7, 11, 19} Su amplia utilización en este último campo es debida a su papel en el proceso de desenredado del cabello y a su capacidad para mejorar el manejo del cabello tanto seco como mojado.⁷ En aplicaciones cosméticas, está muy extendido el uso de diversos copolímeros de bloque donde el bloque mayoritario está constituido por una cadena de PDADMAC de longitud variable a la que se le añaden otros bloques de distinta naturaleza y con la misma o distinta longitud.¹¹ Es importante destacar que en las formulaciones cosmética tradicionales estos polímeros vienen identificados como la familia de los *Merquat* para los diversos homopolímeros o copolímeros incluyendo unidad tipo cloruro de dialil-dimetilamonio, o como miembros de una familia más amplia como son los *Polyquaternarium* que identifica que la carga se encuentra en un grupo de tipo amonio cuaternario (una discusión más detallada sobre este aspecto se puede encontrar en el *Capítulo 2*).⁷

En cuanto a los tensioactivos utilizados, la CB es una molécula derivada del aceite de coco²⁰, que presenta un carácter tensioactivo medio. Este tensioactivo tiene interés por su utilidad como agente espumante, estando justificada su utilización por su bajo carácter irritante al contacto con la piel y las mucosas. Adicionalmente presenta utilidad en cosmética como agente emulsificante, antiestático y para aumentar la viscosidad de las formulaciones, presentando además propiedades antisépticas.²¹ El LESS es un tensioactivo aniónico con gran capacidad para reducir la tensión superficial (tensioactivo fuerte) y con una gran capacidad para fomentar la formación de espumas (agente espumante). En general, sus propiedades son similares a la sal sódica del ácido laurilsulfónico, más conocida como dodecilsulfato sódico o SDS (muy utilizado como emulsificador, agente de mojado y detergente). Esto ha provocado que el LESS se haya utilizado para sustituir al SDS en un gran número de aplicaciones debido a que irrita menos la piel y las mucosas.²² En la industria cosmética suelen utilizarse formulaciones en las que aparecen PDADMAC, LESS, CB, junto con otros componentes, siendo en general la proporción LESS:CB en champús y acondicionadores 2:1. Por ello en este tipo de sistemas es importante estudiar tanto las mezclas binarias polímero-tensioactivo como la mezcla ternaria PDADMAC-(LESS+CB) con composición relevante en el diseño de formulaciones cosméticas.

El CMTS se obtiene como un derivado de los ácidos grasos del coco, siendo un tensioactivo muy utilizado en la industria cosmética, pero también en la farmacéutica y de limpieza por sus propiedades como agente espumante, emulsionante, dispersante y acondicionador.²³

El estudio desarrollado en el presente *Capítulo* analiza el papel de diferentes variables en la adsorción de la mezcla polímero-tensioactivo en superficies modelo de interés cosmético, tanto para el diseño de las formulaciones, posible relación entre el cambio de la tensión interfacial aire/agua debido a la adsorción de las mezclas polímero-tensioactivo y su capacidad para estabilizar espumas, como para su potencial aplicación en la adsorción sobre el cabello. Para ello se ha realizado un estudio sistemático de estos sistemas tanto desde el punto de vista de sus propiedades en disolución, principalmente carga y dimensiones de los agregados, como de su capacidad para adsorberse en interfases, tanto fluidas como sólidas. Los resultados de los estudios presentados en el presente Capítulo servirán para el desarrollo de formulaciones cosméticas más eficientes.

3.1. PDADMAC-LESS

3.1.1. Estudio de mezclas PDADMAC-LESS en disolución

En general, la interacción entre polímeros y tensioactivos de cargas opuestas conduce a la formación de complejos.²⁴ El mecanismo de formación de estos complejos polímero-tensioactivo está controlado por un complejo balance de interacciones, desempeñando las de naturaleza electrostática e hidrofóbica un papel fundamental. En general, es posible dividir el proceso de formación en dos etapas.²⁵ La primera etapa consiste en un proceso de neutralización de las cargas de las cadenas poliméricas por las moléculas de tensioactivo. Esta primera etapa está controlada por las interacciones electrostáticas polímero-tensioactivo, y conduce a la formación de complejos con una relación de cargas 1:1, es decir, a complejos con carga neta cero y de naturaleza inestable. Una vez que la electroneutralidad de los complejos es alcanzada, se llega a la segunda etapa donde se produce una inversión de la carga de la cadena polimérica por la unión de moléculas de tensioactivo adicionales a las necesarias para la formación de compuestos para los que existe una estequiometría de cargas tipo 1:1. Este proceso ocurre como consecuencia de las interacciones del polímero con el tensioactivo, que en este caso son interacciones hidrofóbicas entre el esqueleto hidrocarbonado de la cadena polimérica y las colas hidrofóbicas del tensioactivo o entre las colas hidrofóbicas de dos moléculas de tensioactivo. Este proceso conduce a una inversión de la carga en relación a aquella que presentaba la cadena polimérica al inicio, produciéndose de este modo un fenómeno de sobrecompensación de carga.^{26, 27}

Una forma de evaluar el proceso de formación de los complejos polímero-tensioactivo en medio acuoso es mediante la carga del sistema. Esto se puede hacer mediante el estudio del cambio de potencial zeta (ζ) de la mezcla en función de la concentración de tensioactivo. En la Figura 3. 1 se muestran los resultados obtenidos para el sistema formado por PDADMAC y LESS a distintas concentraciones de tensioactivo.

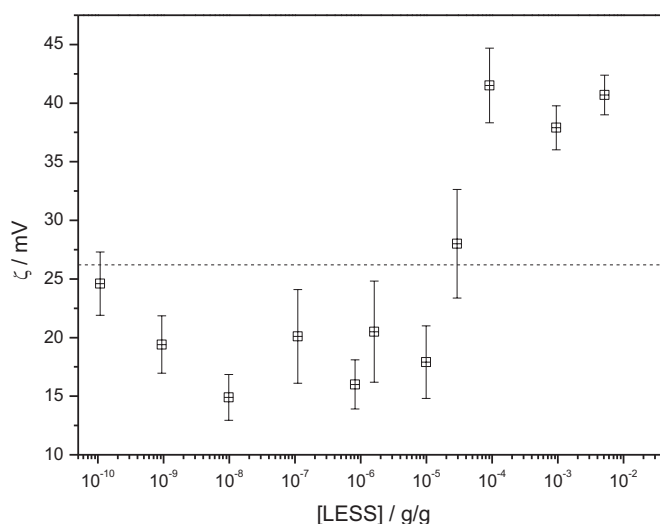


Figura 3. 1: Dependencia del potencial ζ con la concentración de tensioactivo para el sistema PDADMAC-LESS. La línea de puntos corresponde al valor de potencial ζ para el PDADMAC puro.

Los resultados de la Figura 3. 1 permiten definir diversas regiones de interés para los cambios de potencial ζ . Para concentraciones bajas de tensioactivo se da una neutralización parcial de las cargas de las cadenas poliméricas gobernada por su interacción electrostática con las moléculas de tensioactivo. Este es el típico escenario encontrado para la mayoría de los sistemas formados por polielectrolitos y tensioactivos de cargas opuestas estudiados en la literatura como es el caso de PDADMAC y SDS.²⁸ Sin embargo, al llegar a concentraciones en torno a 10^{-8} g/g, emerge una región de concentraciones donde el potencial se mantiene prácticamente constante dentro del error experimental (hasta 10^{-5} g/g). Este comportamiento que podría parecer contraintuitivo^{29,30} se podría explicar recurriendo a dos mecanismos de organización del tensioactivo. El primero es que el grado de neutralización provocado por la interacción electrostática polielectrolito-tensioactivo conduce a una transición conformacional de los complejos hacia una conformación ovillada. Esto permitiría que las nuevas moléculas de tensioactivo se introduzcan en la región interna del ovillo polimérico, lo que no modificaría la carga superficial determinada mediante potencial ζ . Mientras que en el segundo mecanismo, la ausencia de neutralización sería explicada considerando la existencia de una neutralización de la carga del polímero por la unión de nuevas moléculas de tensioactivo que ocurre de modo simultáneo a una interacción cooperativa que une las cadenas poliméricas entre ellas, compensándose de este modo el efecto en la carga producido por la unión de moléculas de tensioactivo, manteniendo así el valor de potencial ζ constante. Al superar la concentración micelar crítica (cmc) del tensioactivo el valor del potencial ζ se eleva hasta alcanzar valores superiores a los correspondientes al del polímero puro. Esto puede justificarse si las micelas formadas actúan de puentes entre las cadenas de los polímeros uniéndolas entre sí.

El comportamiento encontrado para el sistema PDADMAC-LESS es significativamente diferente de la tendencia habitual que presentan los complejos polímero-tensioactivo de cargas opuestas, donde

una neutralización de la carga del polímero ocurre de forma progresiva a medida que se va aumentando la concentración de tensioactivo de carga opuesta.^{31, 32}

Para comprobar que la adición de tensioactivo conduce a la formación de complejos en todo el rango de concentraciones estudiado (con fracciones en masa de tensioactivo en el intervalo 10^{-9} g/g- 10^{-3} g/g) se llevó a cabo la caracterización del tamaño medio de los agregados formados mediante medidas de Dispersión de Luz Dinámica (DLS). En la Figura 3. 2. se muestra la función de autocorrelación de intensidad normalizada para una muestra de PDADMAC con 10^{-9} g/g de LESS. La figura insertada muestra la correspondiente distribución de tamaños.

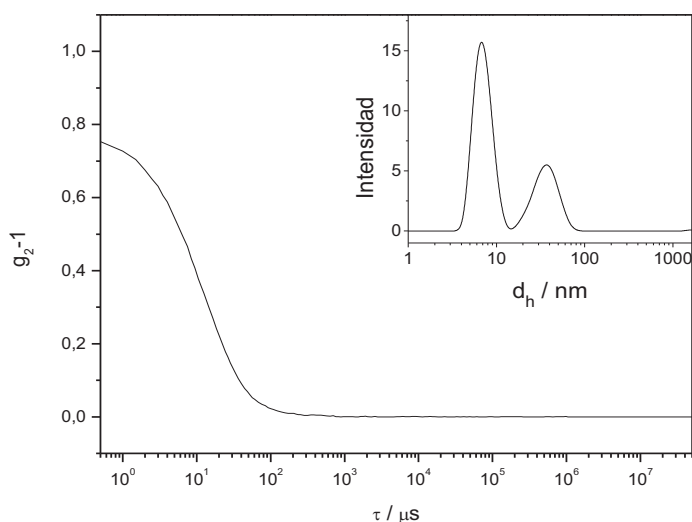


Figura 3. 2: Ejemplo de función de autocorrelación de intensidades normalizada obtenida en un experimento de DLS. La gráfica insertada corresponde a la distribución de tamaños correspondiente dicha función de autocorrelación.

A partir de las funciones de autocorrelación y las correspondientes distribuciones de tiempos de relajación, se han obtenido las distribuciones de diámetros hidrodinámicos aparentes

$$\tau^{-1} = Dq^2 = \frac{K_B T}{3\pi\eta d_h} q^2 \quad 3.1$$

La Figura 3. 3 muestra los resultados obtenidos mediante DLS para el sistema PDADMAC-LESS. En ella se representan los diámetros hidrodinámicos (d_h) obtenidos para cada una de las concentraciones de tensioactivo estudiadas, donde d_h corresponde al máximo de la distribución de tamaños y las barras de error a la anchura a mitad de altura de distribución.

Las cadenas de PDADMAC en disolución de concentración 0.5% en masa (aproximadamente 5 g/l) presentan un tamaño medio en torno a 2.5 nm, que se ve modificado como consecuencia de la

adición de tensioactivo, en este caso LESS. Esto puede ser considerado una evidencia adicional de la formación de complejos supramoleculares por la interacción entre PDADMAC-LESS. En todo el intervalo de concentraciones de tensioactivo estudiado se puede observar la formación de agregados supramoleculares diferenciados en dos poblaciones de tamaños fácilmente separables. La población correspondiente a los agregados más pequeños presenta una distribución de tamaño centrada en torno a los 7nm de lo que se deduce que está formada por el polímero que quede sin agregar y pequeños complejos en los que se une un número reducido de cadenas poliméricas. La población correspondiente a tamaños mayores queda centrada en 35nm aunque hay pequeñas desviaciones de este tamaño a altas concentraciones del tensioactivo que se discutirán más adelante. Estos tamaños y su cantidad relativa no varían apreciablemente a lo largo de todo el intervalo de concentraciones de tensioactivo estudiado. Cabe mencionar que para la fracción en masa de LESS de 10^{-4} g/g aparece una tercera población de mayor tamaño, centrada en un diámetro hidrodinámico de 500nm. Este hecho parece indicar que para esas concentraciones nos encontramos ya muy cercanos a la zona de precipitación, donde se forman partículas de un tamaño demasiado grande para mantenerse en suspensión. Esto se confirma teniendo en cuenta que para la fracción en masa de LESS de 10^{-3} g/g no fue posible realizar su caracterización mediante experimentos de DLS debido a la turbidez que presentan las muestras, lo que indica de manera cualitativa presencia de partículas de gran tamaño.

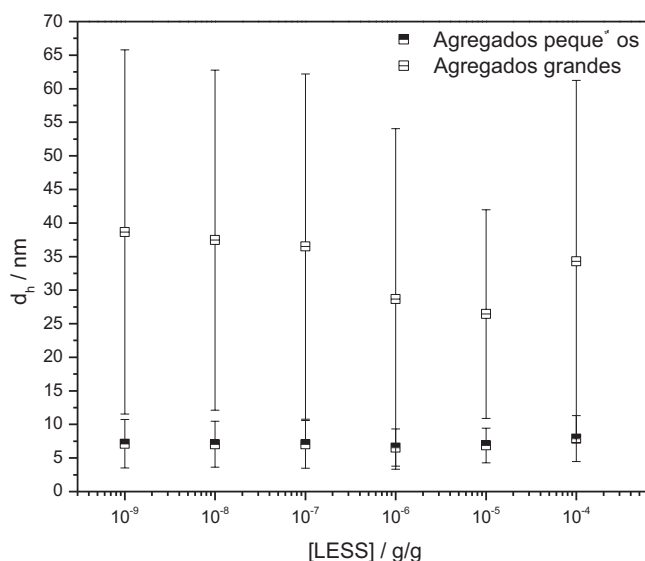


Figura 3. 3: Dependencia del diámetro hidrodinámico (d_h) con la concentración de LESS para las dos poblaciones observadas. Las barras de error están referidas a la anchura a media altura de la distribución de tamaño.

Centrándonos en el máximo de la distribución de agregados de mayor tamaño y en su anchura a media altura, se podría decir que al añadir el tensioactivo se neutralizan los iones de la cadena disminuyendo la extensión de la misma, de manera análoga a lo que ocurriría al disminuir la calidad del disolvente, produciéndose un colapso parcial del polielectrolito, es decir, una disminución de tamaño, lo que podría estar de acuerdo con el escenario de interacción polielectrolito-tensioactivo donde las

cadenas de tensioactivo se introducían en el interior de la estructura ovillada de los complejos no afectando a la carga superficial del sistema. Posteriormente, a altas concentraciones de tensioactivo, donde se observa un incremento del tamaño de los agregados que parece confirmar la posible formación de complejos formado por múltiples cadenas en conformación colapsada.⁹

3.1.2. Adsorción en la interfase aire/agua

Un modo ampliamente utilizado en el estudio de la adsorción de complejos polielectrolito-tensioactivo en una interfase fluida es mediante medidas de tensión superficial, tanto dinámica como estática.^{33, 34, 35} El interés de la adsorción a la interfase aire/agua en el estudio de las posibles aplicaciones cosméticas de mezclas polímero-tensioactivo se puede correlacionar con su habilidad en la estabilización de espumas.³⁶ Sin embargo, a pesar de su interés práctico, el estudio de la estabilización de espumas mediante mezclas polímero-tensioactivo se encuentra fuera de los objetivos de esta *Tesis*, y solo su adsorción a la interfase aire/agua será discutida. En la Figura 3. 4 se muestran las isotermas de tensión superficial frente a la concentración de LESS de mezclas PDADMAC-LESS, junto a los valores obtenidos para la muestra también se muestran como referencia los valores obtenidos para el tensioactivo puro. Los resultados muestran que las mezclas PDADMAC-LESS presentan mayor capacidad de reducir la tensión interfacial que el tensioactivo puro y que el polímero. Esto último concuerda con los resultados obtenidos por Noskov et al.³⁷ quienes encontraron que para concentraciones inferiores al 3% en masa, el PDADMAC, no mostraba evidencias de actividad superficial. La ausencia de actividad superficial apreciable encontrada para el PDADMAC puede ser justificada considerando su alto carácter hidrofílico, que provoca muy poca adsorción de cadenas poliméricas en la interfase junto a su bajo peso molecular y la baja fuerza iónica de las disoluciones.¹⁰ Estos últimos aspectos parecen ser críticos en la habilidad para adsorberse a la interfase aire/agua del PDADMAC dado que Guzmán et al.¹⁰ pusieron de manifiesto mediante medidas de tensión superficial y elipsometría que cadenas de PDADMAC de peso molecular en el intervalo 200-350 kDa mostraban una adsorción apreciable a la interfase aire/agua desde disoluciones con concentración del 1% en masa y una fuerza iónica en torno a 150 mM.

Analizando en detalle los datos de tensión superficial que se muestran en la Figura 3. 4 se observa que la mezcla PDADMAC-LESS conduce a cambios de la tensión superficial para concentraciones de tensioactivo inferiores a los observados para el LESS. De estos resultados es posible interpretar la reducción de la tensión superficial como una evidencia de la coadsorción de tensioactivo y polielectrolito, como consecuencia de la formación de especies más tensioactivas en la disolución que el LESS puro.³³

El tensioactivo puro, presenta una curva de tensión superficial similar a la obtenida para la adsorción de la mayoría de los tensioactivos a interfases fluidas, donde la tensión superficial disminuye progresivamente al aumentar la concentración de tensioactivo hasta alcanzar la concentración micelar crítica (cmc) donde la tensión superficial debería alcanzar un valor constante e independiente del aumento de concentración del tensioactivo.³⁸ Sin embargo en la isoterma del LESS en las proximidades de la cmc se observa un mínimo en la tensión superficial, que se explica considerando que el LESS utilizado es una mezcla de moléculas de tensioactivo de distinta longitud (como se discutió en la *Sección 2.1.2.*) y como consecuencia es esperable la existencia de distintos valores para la cmc en función de la longitud de la cadena hidrofóbica de los tensioactivos. Las moléculas más

superficialmente activas se adsorberán más favorablemente en la interfase aire-agua hasta que los otros compuestos alcancen su cmc. A partir de este momento, el aumento de la concentración de tensioactivo conducirá a la micelización del tensioactivo con el valor de su cmc más bajo, estando este proceso de micelización acoplado a un atrapamiento de parte de las moléculas con alto carácter tensioactivo en las micelas. De este modo se produce una reducción de la concentración de tensioactivo libre y como consecuencia la tensión superficial crece a medida que aumenta la concentración de LESS hasta que la concentración de tensioactivo es tal que es posible garantizar que todas las moléculas, independientemente de la longitud de su cadena hidrofóbica han alcanzado su cmc. A partir de dicho punto la tensión superficial no cambia con el aumento de la concentración de LESS.

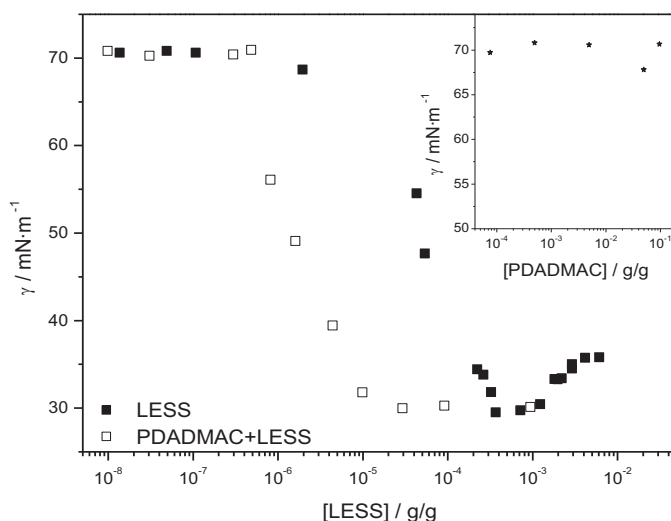


Figura 3. 4: Isotermas de tensión superficial para el sistema PDADMAC+LESS en función de la concentración de LESS siendo en todos los casos la concentración de PDADMAC del 0.5% en masa. Como referencia se han incluido las curvas de tensión superficial para el LESS puro y para el PDADMAC puro (ver figura insertada).

Más interesante para el objetivo de la presente Tesis es la discusión de la curva de tensión superficial correspondiente a las mezclas polielectrolito-tensioactivo con una concentración fija de PDADMAC de 0.5% en masa y una concentración variable de tensioactivo. Como ya se comentó anteriormente los resultados muestran un fuerte efecto sinérgico en la disminución de la tensión superficial, siendo a igualdad de concentración de LESS más efectiva la mezcla polímero-tensioactivo que el tensioactivo puro en la reducción de la tensión superficial, es decir, para igualdad de concentración de tensioactivo las mezclas PDADMAC-LESS conducen a valores más bajos de tensión superficial que aquellos observados para las disoluciones de LESS. Esto se puede explicar considerando que el tensioactivo condensa sobre la cadena polimérica creando un complejo con carácter altamente hidrofóbico disminuyendo de este modo la tensión superficial para el sistema PDADMAC-LESS. Esta sinergia es un fenómeno, bien estudiado en los sistemas polielectrolito-tensioactivo de cargas opuestas,^{39, 33} siendo consecuencia de la fuerte cooperatividad entre los componentes durante el proceso de complejación. Además el polielectrolito induce la formación de agregados micelares del tensioactivo, para concentraciones inferiores a la cmc del tensioactivo puro, que se pueden adsorber

sobre la cadena polimérica, lo que se traduce en una menor cmc para los complejos que para el tensioactivo puro. Cabe destacar que el mínimo que se observaba a concentraciones próximas a la cmc para el tensioactivo puro desaparece para la mezcla. Por otro lado, cabe destacar que la isoterma de tensión superficial de la mezcla PDADMAC-LESS estudiada se aleja de la encontrada en la mayoría de los sistemas polielectrolito-tensioactivo, donde suelen aparecer mesetas en la dependencia de la tensión superficial con la concentración de tensioactivo o picos de tensión superficial para concentraciones características, o ambos tipos de comportamientos característicos.^{16, 33} Este tipo de comportamientos serán discutidos para los otros sistemas estudiados en el presente *Capítulo*.

Poniendo en común los resultados obtenidos para la caracterización de los complejos en disolución mediante potencial ζ con los resultados de tensión superficial en la interfase aire/líquido (Figura 3. 5) se puede observar como es esperable una correlación en el comportamiento que parece confirmar la suposición de que el tensioactivo se está introduciendo en el interior de los complejos formados.

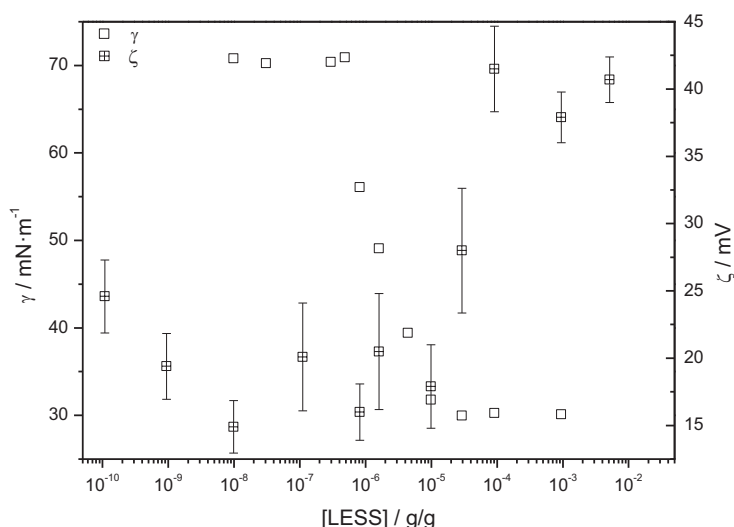


Figura 3. 5: Tensión superficial (eje izquierdo) y potencial ζ (eje derecho) en función de la concentración de LESS para la mezcla PDADMAC-LESS con una concentración fija del polímero al 0.5%.

Para las concentraciones de tensioactivo más bajas se observa una neutralización de las cargas pero al llegar a una fracción en masa de 10⁻⁷ g/g de LESS el valor de potencial ζ se mantiene constante a pesar de la adición de tensioactivo ya que la superficie del complejo está saturada, de forma que el tensioactivo comienza a introducirse en el interior del complejo. Este proceso produce un apantallamiento de cargas en las cadenas que constituyen el agregado haciéndolo más pequeño. Este comportamiento es consistente con el encontrado en DLS que indicaban un ligero descenso del diámetro hidrodinámico de los agregados a partir de una fracción en masa de LESS de 10⁻⁶ g/g. Estos agregados de menor tamaño, cada vez más apantallados se van haciendo cada vez más hidrofóbicos, por lo que se observa un decrecimiento de la tensión superficial mientras el potencial ζ se mantiene

constante, puesto que la densidad de carga superficial no varía en este intervalo de concentraciones al estar saturada la superficie. Sin embargo, la densidad de grupos hidrofóbicos por unidad de superficie se hace cada vez mayor al disminuir el tamaño de los agregados, fomentando su adsorción a la interfase. Al alcanzar la cmc de los complejos, la tensión superficial no varía con la concentración del tensioactivo, mientras que el potencial ζ experimenta un aumento con la concentración de LESS asociado a la adición de cadenas poliméricas a los agregados colapsados. Esto es consistente con los resultados de DLS para los que para la fracción en masa de LESS 10^{-4} g/g se muestra un ligero aumento del radio hidrodinámico.

3.1.3. Adsorción en la interfase sólido/líquido

En las secciones anteriores se ha analizado el comportamiento de los complejos PDADMAC-LESS en disolución y su habilidad para adsorberse en la interfase aire/líquido, pero como consecuencia del interés de los sistemas aquí estudiados en aplicaciones de cosmética capilar, es necesario analizar su adsorción en superficies sólidas que simulen algunas de las propiedades del pelo como es el caso de su carga superficial. Para caracterizar la adsorción de los complejos en la interfase sólido-líquido se han realizado experimentos de elipsometría y microbalanza de cuarzo disipativa (D-QCM). En el caso de los primeros, se ha evaluado el cambio de los ángulos elipsométricos Δ y Ψ en función del tiempo para de este modo determinar sus variaciones respecto a los valores iniciales y mediante la aplicación de las ecuaciones de Fresnel calcular la cantidad de materia adsorbida en forma de espesor de la monocapa adsorbida (h_{op}). En la Figura 3. 6 se muestra un ejemplo de la variación de los ángulos elipsométricos con el tiempo durante la adsorción de los complejos PDADMAC-LESS sobre una superficie solida cargada negativamente.

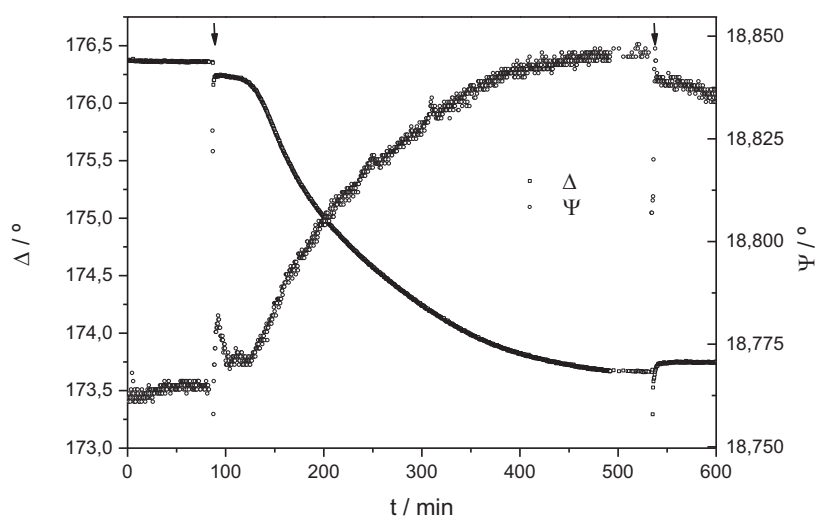


Figura 3. 6: Ejemplo de variación de los ángulos elipsométricos Δ (eje izquierdo) y Ψ (eje derecho) en función del tiempo. Las flechas indican las inyecciones de la muestra y de la disolución buffer usada en el lavado.

En los resultados en la Figura 3. 6 es posible distinguir diversas regiones correspondientes a las distintas etapas implicadas en los experimentos. En un primer momento se deja equilibrar la interfase sólido/líquido hasta que los valores de Δ y Ψ alcanzan un valor estable. En ese momento se realiza una inyección de la disolución que se quiere estudiar, conduciendo a una variación de ambos ángulos elipsométricos a medida que se produce la adsorción de material sobre la superficie del sustrato. Cuando los ángulos elipsométricos alcanzan un valor estable se puede considerar que la adsorción ha finalizado, en este punto se realiza una inyección de la disolución buffer usada en la preparación de disoluciones. Esto sirve para realizar un lavado de la capa adsorbida y asegurarse de la eliminación de todos aquellos complejos que no están adsorbidos de manera irreversible sobre la superficie, siendo de nuevo necesario esperar hasta que los valores medidos lleguen a un estado estacionario donde no se observa variación efectiva con el tiempo. A los tiempos a los que se realizan las inyecciones, tanto de la disolución como del buffer, se observan en la variación de los ángulos elipsométricos unos picos de mayor o menor tamaño que no son más que artificios en la medida asociados al proceso de inyección.⁹

Los estudios realizados con D-QCM son complementarios a los experimentos de elipsometría.⁴⁰ En este caso se obtienen perfiles de variación con el tiempo de la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo, f , y energía disipada durante su oscilación, D , respecto a los valores obtenidos para el sustrato (en este un electrodo de oro, funcionalizado con una monocapa autoensamblada de tiol cuyo extremo expuesto a la disolución presenta un grupo funcional cargado negativamente) en disolución de buffer (Figura 3. 7 y Figura 3. 8).

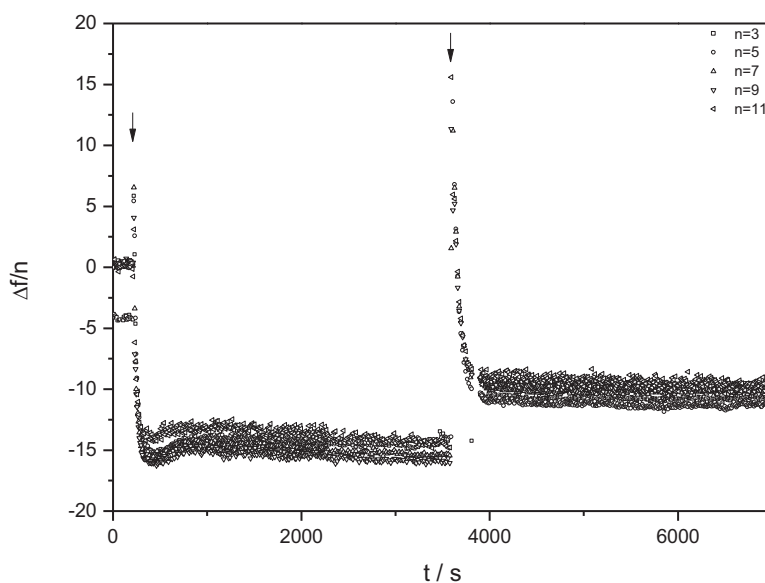


Figura 3. 7: Variación con el tiempo de la frecuencia de resonancia normalizada para un cristal de cuarzo respecto a los valores obtenidos para el sustrato durante un proceso de adsorción. Las flechas indican las inyecciones de muestra y disolución buffer.

El procedimiento seguido en un experimento típico usando la D-QCM es análogo al descrito para los experimentos de elipsometría. Una vez que se ha alcanzado un valor de equilibrio de la interfase se realiza la inyección de la muestra observándose una variación en las magnitudes anteriormente indicadas a medida que se produce la adsorción del material sobre la superficie del electrodo. La adsorción llega al equilibrio cuando frecuencia y disipación permanecen constantes en el tiempo. En este momento se procede a la inyección de disolución buffer (observándose de nuevo artificios en la medida debidos a la inyección), y el experimento termina una vez que los valores de frecuencia y disipación no varían con el tiempo. Estas medidas se realizan para los armónicos impares hasta el undécimo, lo que permite disponer de datos suficientes para extraer información tanto de la cantidad de materia adsorbida sobre el sustrato así como de sus propiedades viscoelásticas.

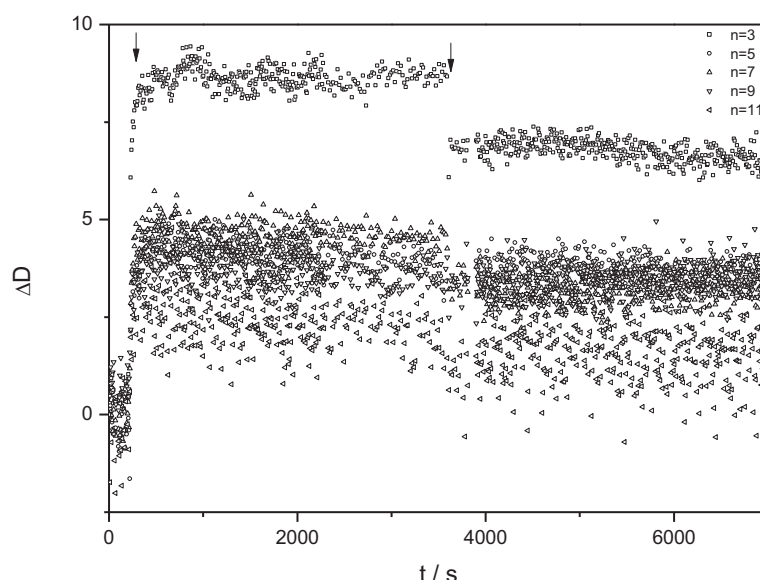


Figura 3. 8: Variación con el tiempo del factor de disipación para un cristal de cuarzo respecto a los valores obtenidos para el sustrato durante un proceso de adsorción. Las flechas indican las inyecciones de muestra y disolución buffer.

Mediante el tratamiento de los datos mostrados en las Figura 3. 7 y Figura 3. 8 con un paquete del software comercial (QCM-Z), se puede obtener directamente la cantidad de materia absorbida expresada como por el espesor de la monocapa (h_{ac}), en función del tiempo (Figura 3.) y los valores correspondientes a las componentes real e imaginaria del módulo de cizalla de la capa adsorbida, G' y G'' respectivamente.

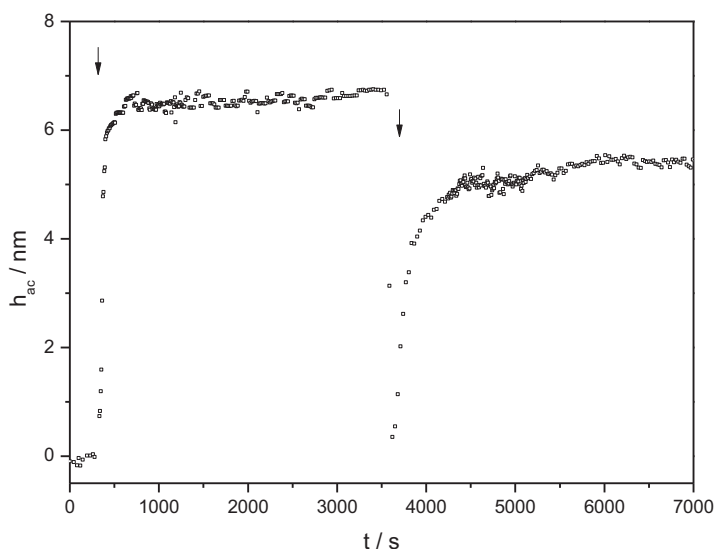


Figura 3. 9: Cinética de adsorción-desorción obtenida mediante D-QCM. Los datos muestran la variación de espesor de la capa adsorbida con el tiempo. Las flechas marcan los tiempos a los que tuvieron lugar las inyecciones de muestra y disolución buffer.

De la Figura 3. 6 y Figura 3. se puede deducir que la adsorción de los complejos tiene lugar en dos etapas.⁴¹ La primera etapa es rápida y corresponde a la adsorción dominada por las interacciones electrostáticas. En primer lugar los complejos adsorbidos neutralizan las cargas superficiales del sustrato. Esta etapa por tanto está limitada por el transporte de los complejos hasta la superficie puesto que la unión a la superficie es rápida por las interacciones electrostáticas. Durante esta etapa se adsorbe la mayor parte del material, llegando a adsorberse hasta un 70-80% de la cantidad de materia adsorbida al final del proceso de adsorción.⁴² Es importante resaltar que esta etapa no es puramente difusiva pudiendo existir barreras electrostáticas o estéricas que afectan a esta etapa.^{13, 43} La segunda etapa es más lenta ya que para que puedan adsorberse más complejos, los primeros que se han adsorbido deben reorganizarse permitiendo el paso de más polímeros hasta la superficie (densificación de la capa adsorbida) o la adsorción de estos aumentando el espesor.⁴⁴ Esta etapa está limitada por el tiempo de reorganización de la película adsorbida que viene condicionada por los impedimentos estéricos. Esta fenomenología se puede modelar siguiendo el mecanismo propuesto por Raposo et al.⁴⁵ El modelo describe la cantidad de complejo adsorbida, en forma de espesor de la capa adsorbida, según

$$h = A_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + A_2(1 - e^{-t/\tau_2})^n \quad 3.2$$

donde A_i ($i = 1, 2$) corresponden a las amplitudes de cada uno de los procesos y τ_i ($i = 1, 2$) son los tiempos característicos de las etapas de adsorción rápida y lenta, respectivamente. El segundo término, por tanto está relacionada con el proceso de reorganización que puede ocurrir durante los procesos de adsorción de las cadenas en la interfase. El exponente n es similar al encontrado en la teoría de la cristalización de Avrami,⁴⁶ y en los estudios realizados para sistema polielectrolito-tensioactivo adopta

un valor próximo a 1, de manera análoga a lo encontrado para la adsorción de polielectrolitos sobre superficies sólidas con carga opuesta.^{9, 47} De este modo es posible simplificar la ec.3. 2, definiendo el espesor de la capa adsorbida a tiempos largos, h_{∞} , como se muestra a continuación

$$h_{\infty} = A_1 + A_2 \quad 3.3$$

De este modo es posible reescribir la ecuación 3. 2 en una forma simplificada

$$h = h_{\infty} - A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} - A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad 3.4$$

La verificación experimental del modelo de adsorción para capas de mezclas polímero-tensioactivo se muestra en la Figura 3. 10, que pone de manifiesto que cuando el primer proceso de adsorción satura ($t \gg \tau_1$) ya se ha adsorbido el 80% del total del material adsorbido al final del proceso. Asimismo queda clara la existencia de dos etapas bien diferenciadas en los procesos de adsorción de capas de mezclas polímero-tensioactivo.

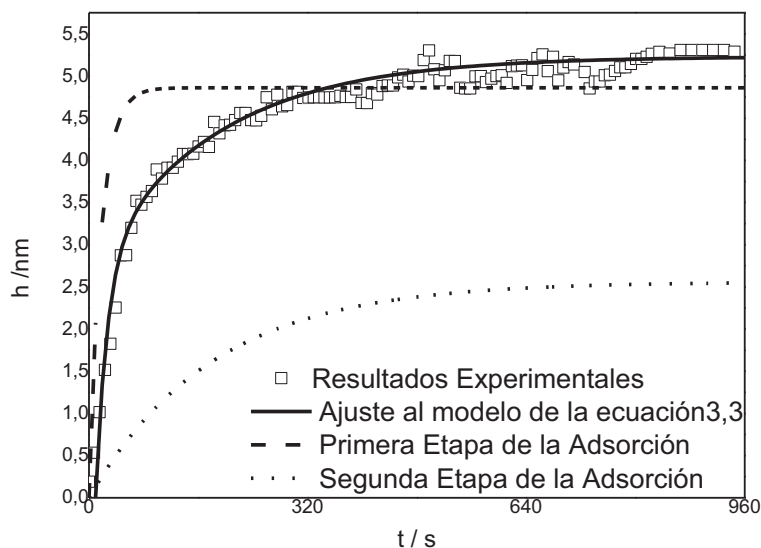


Figura 3. 10: Dinámica de adsorción, seguida usando una D-QCM. La línea sólida da el mejor ajuste a la ecuación 3. 4. Se muestran las dos componentes del proceso de adsorción de manera independiente: - - (proceso rápido); ... (proceso lento).

Un análisis más detallado de la cinética se muestra en la Figura 3. donde se ilustra la validez de la ecuación (3. 3) para la descripción del comportamiento del proceso de adsorción como un proceso bimodal. En los estudios realizados de adsorción de capas poliméricas se ha encontrado un comportamiento explicable según el modelo anterior, independiente del polímero, la concentración o la

fuerza iónica empleada, es decir, el modelo utilizado para explicar la cinética de adsorción es válido para todos los sistemas estudiados.

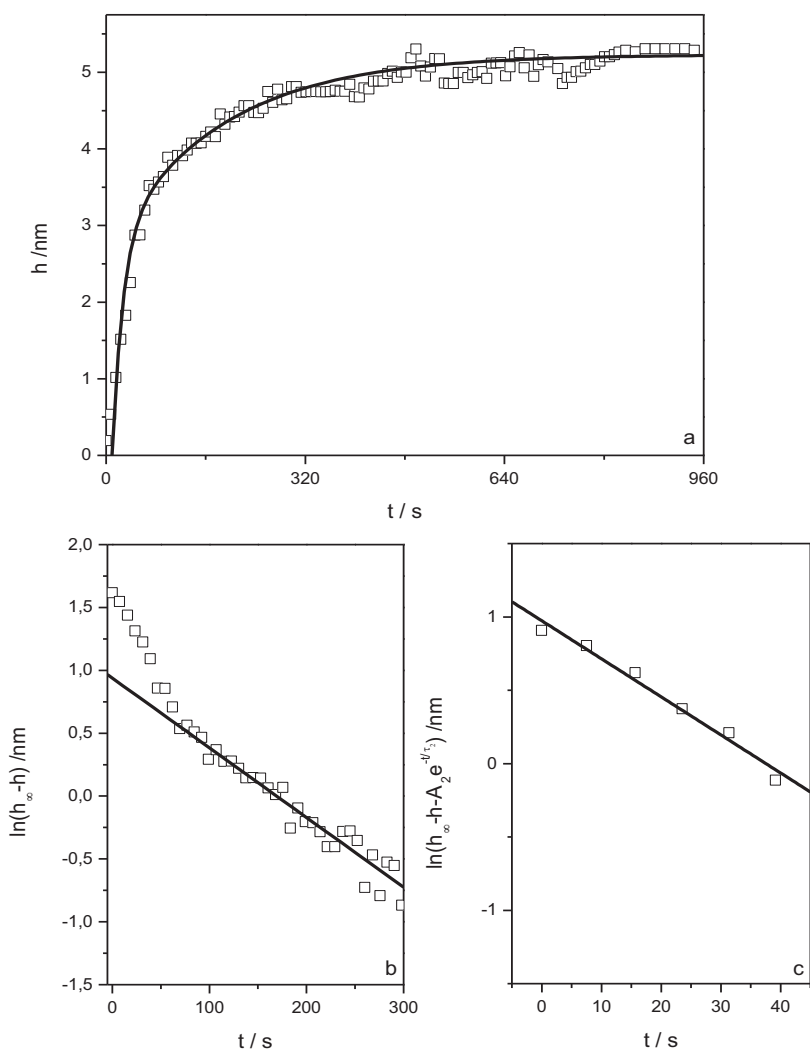


Figura 3. 11: Ajuste a dos exponenciales según la ecuación (3. 4). (a) Ajuste de la concentración superficial a un modelo de exponencial doble.(b):gráfica del logaritmo $(h_{\infty} - h)$ frente al tiempo, donde h_{∞} representa el espesor en el equilibrio, a tiempos largos de adsorción el proceso rápido del comienzo es despreciable y se puede encontrar una relación lineal en la representación . (c): comportamiento a tiempos cortos del proceso de adsorción, donde la representación de la gráfica $\ln(h_{\infty} - h - A_2 e^{-t/\tau_2})$ frente al tiempo dando una línea recta.

A pesar de la validez del modelo descrito por la ecuación 3. 4 para la descripción de los procesos de adsorción, este aspecto no ha sido desarrollado en la presente Tesis debido a su interés limitado en el diseño de las formulaciones cosméticas, centrandó la discusión en el estudio de la cantidad de materia adsorbida en las capas.

Cuando en los experimentos (tanto de elipsometría como en aquellos realizados con la D-QCM) se alcanza el estado estacionario de la adsorción y se realiza la inyección de buffer, se observan cambios en la señal asociados a un aumento o a una pérdida del material adsorbido. Esto se puede justificar considerando los cambios en las condiciones de la disolución. En unos casos tras inyectar la disolución buffer el espesor de la capa adsorbida se reduce (como se muestra en la Figura 3.), simplemente por la eliminación de los complejos no adsorbidos irreversiblemente a la superficie. En otras ocasiones las capas adsorbidas aumentan su tamaño al lavar debido a la precipitación del complejo o fenómenos de hinchamiento de las capas adsorbidas. Es destacable que este tipo de comportamientos no se observan para los sistemas estudiados dentro del régimen de precipitación. Generalmente, cuando una disolución homogénea de mezcla polímero-tensioactivo de cargas opuestas se diluye el sistema entra en una región de separación de fases. Esto se puede interpretar considerando la existencia de una dilución de los contraiones conduciendo por tanto a una reducción del efecto de apantallamiento de cargas debido al electrolito. En estas condiciones puede ocurrir que durante el lavado suceda una adsorción adicional por dilución de la disolución de la mezcla por disminución de la solvencia.^{41 48} Este aspecto es de gran importancia en aplicaciones cosméticas para el cuidado del cabello ya que el proceso de aclarado está implícito en el uso del producto comercial. Por ese motivo, los espesores de la monocapa adsorbida para todos los experimentos realizados en esta Tesis corresponden al espesor alcanzado el equilibrio tras un proceso de lavado posterior a la adsorción.

La Figura 3. 12 muestra los espesores de equilibrio frente a la concentración de tensioactivo obtenidos mediante elipsometría (espesor óptico, h_{op}) y D-QCM (espesor acústico, h_{ac}) para el sistema PDADMAC-LESS. Los resultados muestran que la cantidad de material adsorbido en la capa aumenta con la concentración de LESS.

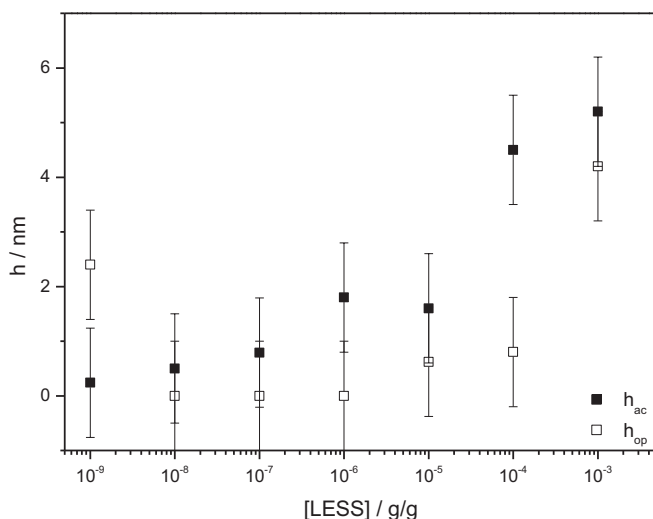


Figura 3. 12: Variación con la concentración de tensioactivo de la cantidad de materia adsorbida sobre una superficie sólida, obtenida como h_{ac} y h_{op} para mezclas PDADMAC-LESS de una concentración fija de polímero.

Los resultados obtenidos para el sistema PDADMAC-LESS son consistentes con el comportamiento habitual encontrado en las mezclas polímero-tensioactivo de cargas opuestas, las cuales presentan un aumento de la cantidad de material adsorbido con la concentración de tensioactivo, siendo este aumento más pronunciado para las concentraciones de tensioactivo inmediatamente anteriores a aquella en que se produce la separación de fases.⁴¹ Esto se explica considerando que al aproximarse a la región de separación de fases se produce la precipitación de agregados sobre la superficie, lo que determina el incremento de la cantidad adsorbida. En este punto se podría decir que la formación de la capa se debe a dos procesos simultáneos: la deposición de los agregados que están en disolución y la sedimentación de las especies supramoleculares de gran tamaño. En el caso que nos ocupa, la cantidad de materia adsorbida aumenta progresivamente con la concentración de LESS hasta alcanzar una fracción en masa de 10^{-3} g/g en LESS, donde se observa un aumento más acentuado de la adsorción, lo que marca la entrada en la zona de precipitación. Hay que destacar que para ésta concentración ya se observa una turbidez en la disolución, lo que sería indicio de una precipitación parcial. Estos resultados estarían de acuerdo con lo existencia de agregados de gran tamaño, aproximadamente 500 nm, en los experimentos de DLS. A pesar de la existencia de precipitación en el sistema PDADMAC-LESS, no viene determinada por la electroneutralidad de los complejos formados (como se ha discutido anteriormente en la base de los resultados de potencial ζ).⁴⁹

En cuanto a las propiedades viscoelásticas, la Figura 3. 13 recoge los resultados obtenidos para G' y G'' en función de la concentración de LESS. Para todo el rango de concentraciones estudiado G' y G'' son del mismo orden, lo que indica un comportamiento tipo gel de las capas formadas por la mezcla PDADMAC-LESS.¹¹ Este resultado haría pensar la existencia de un efecto plastificante del agua asociada al material adsorbido, la cual puede ser evaluada mediante combinación de los resultados obtenidos mediante elipsometría y D-QCM.

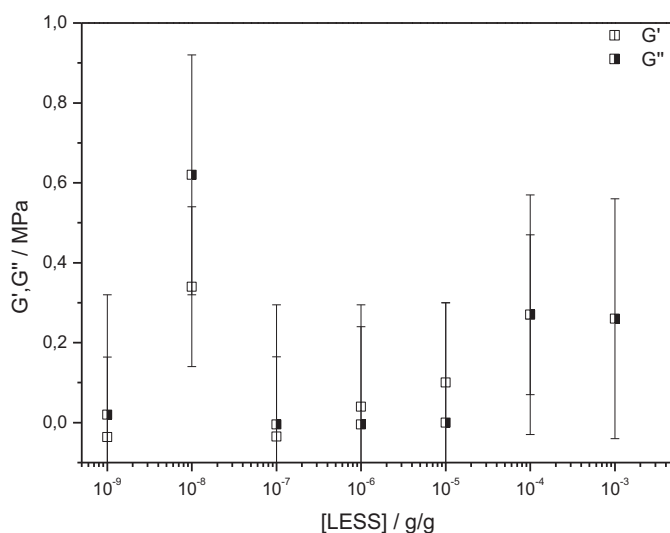


Figura 3. 13: Valores de G' y G'' en función de la concentración de LESS para mezclas PDADMAC-LESS adsorbidas sobre una superficie sólida.

Como ya se ha discutido la elipsometría y D-QCM son técnicas que aportan información complementaria sobre los procesos de adsorción sobre superficies sólidas. De este modo, su utilización conjunta permite obtener importantes características de las capas adsorbidas, especialmente su contenido en agua.⁴⁰ Esto es debido a la distinta sensibilidad de la elipsometría y la D-QCM al determinar el material adsorbido. La elipsometría es una técnica óptica que sólo, es sensible solamente al polímero adsorbido sobre el sustrato, dado que está basada en diferencias de índice de refracción, por lo que no permite discernir si el agua esta coadsorbida en la película o corresponde al medio debido a la similitud de sus índices de refracción. Sin embargo, la D-QCM es una técnica gravimétrica que da información de todo el material adsorbido sobre el sustrato, tanto de polímero como del agua asociada a la capa adsorbida.^{40, 50} Por tanto, la cantidad de agua contenida en las capa (X_{H_2O}) se puede estimar a partir de los espesores acústico y óptico, obtenidos mediante D-QCM y elipsometría, según la relación

$$X_{H_2O} = (h_{ac} - h_{op})/h_{ac} \quad 3.5$$

La Figura 3. 14 muestra el contenido en agua de las capas adsorbidas sobre el sustrato para el sistema estudiado.

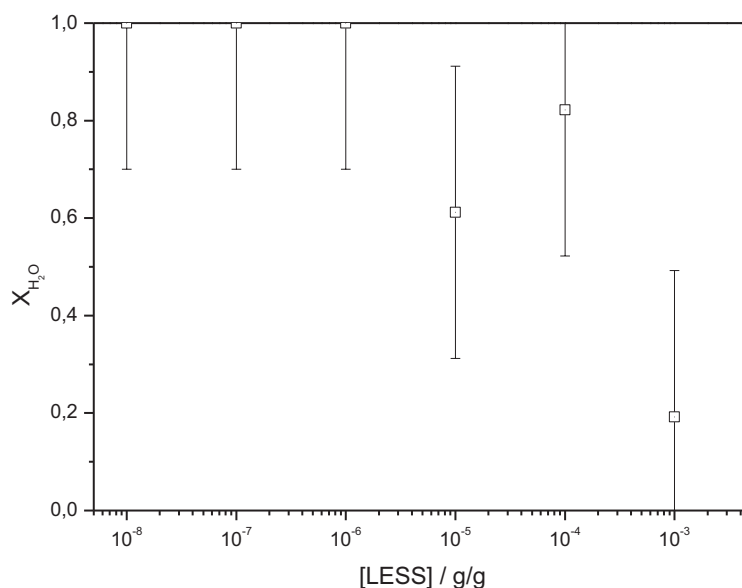


Figura 3. 14: Contenido en agua en función de la concentración de LESS para las capas adsorbidas del sistema PDADMAC-LESS.

El contenido en agua es muy elevado, tal y como se podría esperar para la adsorción de una única capa.^{9, 42} Estos altos contenidos en agua hacen suponer que los complejos polímero-tensioactivo se adsorben de forma no homogénea cubriendo la superficie formando islas de ovillos aplastados (forma “pancake”). El aumento de la concentración de tensioactivo por encima de una fracción en masa de 10^{-5} g/g conduce a la disminución del contenido en agua, lo que sugiere una mayor compactación y

homogeneidad en la capa adsorbida, consistente con la mayor cantidad de material adsorbido que muestran los resultados de elipsometría y D-QCM. Es importante comentar que los altos contenidos en agua observados para las capas adsorbidas están de acuerdo con el comportamiento tipo gel evidenciado por las propiedades viscoelásticas (Figura 3. 13). Adicionalmente es posible indicar que los resultados aquí presentados para los contenidos en agua son del mismo orden de los observados para la adsorción de capas de naturaleza polimérica sobre superficies sólidas.^{1, 11, 15, 42, 51}

Para finalizar el estudio de la adsorción de los complejos PDADMAC-LESS sobre una superficie sólida, se realizaron medidas de AFM para estudiar la morfología de las capas adsorbidas. La Figura 3. 15 muestra las imágenes de AFM de la mezcla de estudio sobre silicio. Hay que tener en cuenta que la morfología mostrada en estas imágenes puede diferir de la que encontraríamos al trabajar en disolución (como en los experimentos de elipsometría o D-QCM) puesto que los experimentos de AFM se han realizado sobre las capas depositadas en disolución pero secadas posteriormente. Las muestras de AFM muestran una tendencia semejante a la observada en los valores de espesor de la capa adsorbida observándose una mayor cobertura de la superficie que se traduce en una mayor cantidad de materia adsorbida al aumentar la concentración de tensioactivo.

3.2. PDADMAC-CB

3.2.1. Estudio de mezclas PDADMAC-CB en disolución

En la *Figura 3. 16* se muestran los valores de potencial ζ obtenidos para el sistema PDADMAC-CB con una concentración fija de PDADMAC de 0.5% en masa frente a la concentración de CB en fracción en peso. Los resultados muestran que para todo el intervalo de concentraciones de tensioactivo estudiado los complejos presentan un valor de potencial ζ cercano al del polímero puro, aunque existe una cierta variación en función de la concentración de CB que será discutida. Las diferencias encontradas con respecto al LESS en el potencial ζ podrían ser consecuencia de la naturaleza zwitteriónica del CB. Para la concentración más baja de tensioactivo, el potencial ζ no varía apreciablemente respecto al del PDADMAC sugiriendo que esta concentración de tensioactivo no es suficiente para impulsar la formación de complejos polímero-tensioactivo. Al aumentar la concentración de CB el potencial ζ disminuye indicando la formación de los complejos a partir de una fracción en masa de CB de 10^{-9} g/g, por lo que en este caso podríamos establecer esta concentración como la concentración de agregación crítica (cac), es decir concentración a partir de la cual los agregados polímero-tensioactivos se encuentran presentes en la disolución. Para la fracción en masa de CB de 10^{-9} g/g el potencial ζ presenta un valor cercano a 15mV, a partir de este valor aumenta progresivamente con la concentración de tensioactivo hasta alcanzar la concentración de CB un valor de 10^{-4} g/g, concentración para la que el potencial ζ la adopta valores similares a los del polímero puro.

De nuevo la tendencia observada para la dependencia de la concentración de tensioactivo del potencial ζ del sistema PDADMAC-CB es significativamente diferente de la tendencia habitual encontrado para los sistemas polímero-tensioactivo, discutida en la *Sección 3.1.1*.²⁸

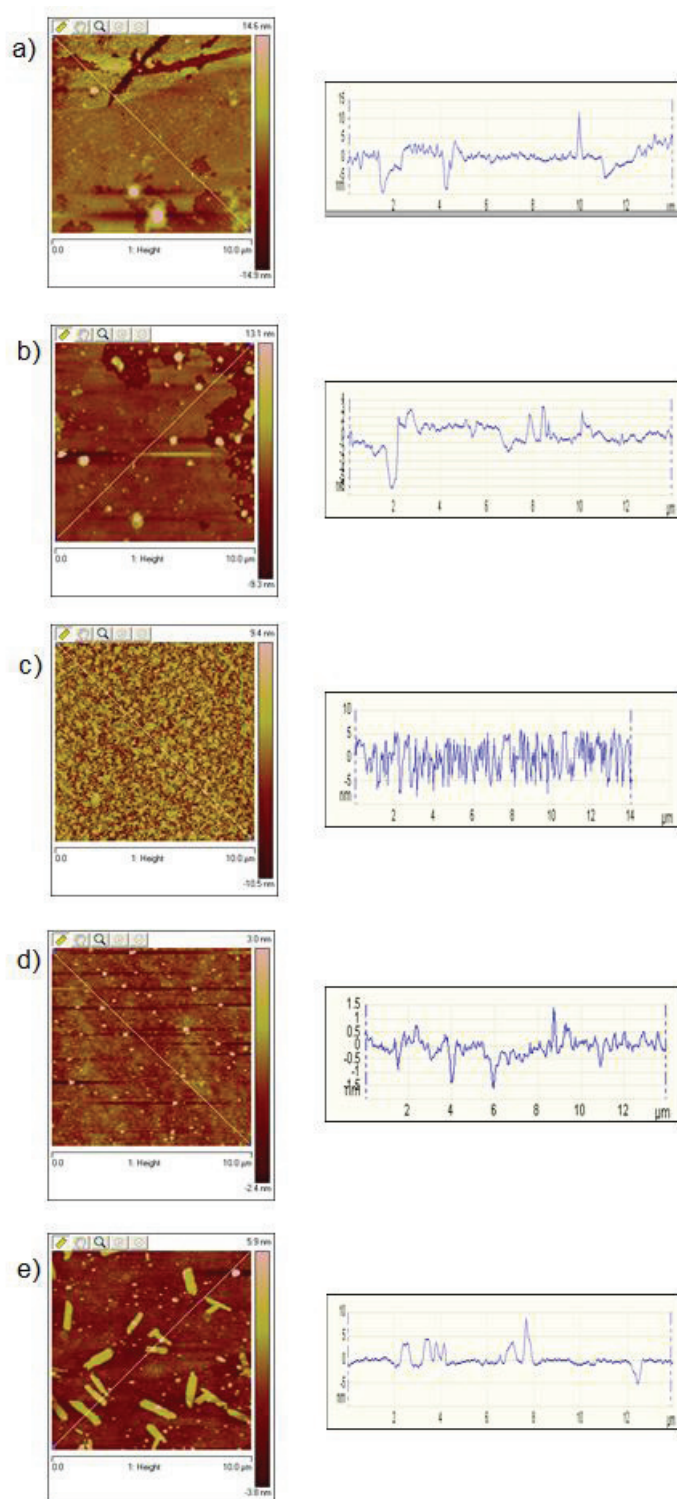


Figura 3. 15: Imágenes de AFM obtenidas en modo tapping para las mezclas PDADMAC-LESS con diferentes fracciones en masa de LESS: a) 10^{-3} g/g, b) 10^{-4} g/g, c) 10^{-6} g/g, d) 10^{-8} g/g y e) 10^{-9} g/g.

El descenso inicial de la densidad de carga se debe a la neutralización parcial de las cargas del polímero al formarse los agregados. Cabe pensar que el tensioactivo está interaccionando con el polímero mediante interacciones hidrofóbicas ya que la proximidad entre las cargas positiva y negativa del tensioactivo provoca un impedimento estérico dificultando la interacción electrostática del polímero con la carga negativa del tensioactivo. El subsiguiente aumento del potencial ζ con el aumento de la concentración sugiere que los agregados formados implican un mayor número de cadenas poliméricas al aumentar la concentración de CMTS. Este hecho justificaría el aumento gradual del potencial ζ . Al alcanzar una fracción en masa del tensioactivo de 10^{-3} g/g, la muestra empieza a tornarse turbia dificultando la realización de la medida como pone de manifiesto el elevado valor de la barra de error. Esto se explica considerando que para la concentración de tensioactivo mencionada se entra en la región de precipitación de los complejos pese a que el sistema se encuentre lejano a la electroneutralidad que en general define la existencia de la separación de fases en los sistemas polielectrolito-tensioactivo cargado.⁴⁹

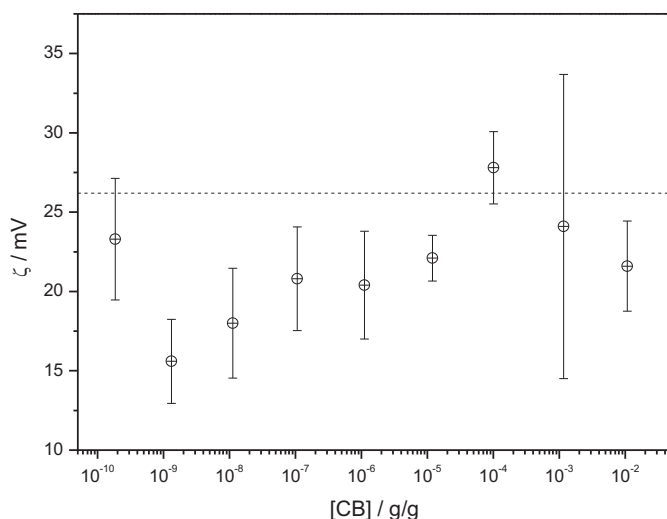


Figura 3. 16: Dependencia del potencial ζ con la concentración de tensioactivo para el sistema PDADMAC-CB. La línea de puntos indica el valor de potencial ζ para el PDADMAC puro.

De nuevo, para evaluar el tamaño de los complejos formados en disolución se han realizado experimentos de DLS. En la Figura 3. 17 se representan los diámetros hidrodinámicos correspondientes al máximo de intensidad en la distribución de tamaños obtenidos por DLS. Como ocurría en el sistema PDADMAC-LESS, encontramos dos poblaciones bien diferenciadas: una con un diámetro hidrodinámico centrado en 4 nm que se asocia al PDADMAC puro o pequeños agregados compuestos por unas pocas cadenas de polímero y una segunda distribución de agregados mayores. Mientras que el tamaño de los agregados de menor tamaño permanece prácticamente constante en todo el intervalo de concentraciones de tensioactivo estudiado, las dimensiones de los agregados de mayor tamaño aumenta progresivamente (desde los 10 hasta los 60 nm) con el aumento de la concentración de CB. Este aumento progresivo de tamaño es consistente con el hecho de que los agregados formados contengan un mayor número de cadenas poliméricas a medida que aumenta la concentración de tensioactivo,

como sugerían los resultados de potencial ζ . Por otro lado, la relación entre las áreas de las distintas poblaciones para cada una de las concentraciones de tensioactivo medidas se mantiene constante en todo el intervalo de concentraciones de CB estudiado.

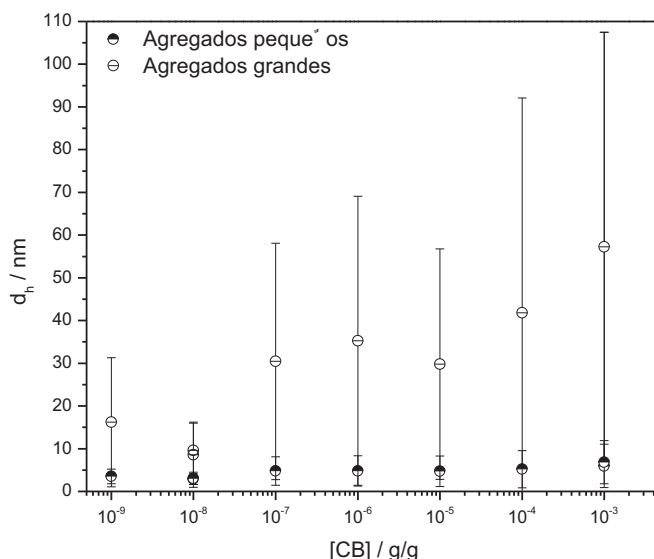


Figura 3. 17: Dependencia del diámetro hidrodinámico (d_h) con la concentración de CB para las dos poblaciones observadas. Las barras de error están referidas a la anchura a media altura de la distribución de tamaño.

3.2.2. Adsorción en la interfase aire/agua

De modo análogo a lo realizado para el sistema PDADMAC-LESS, la adsorción a la interfase aire/agua ha sido estudiada por medio de medidas de tensión superficial estática. Los resultados relativos al efecto de la concentración de tensioactivo en la tensión superficial estática del sistema PDADMAC-CB se recogen en la Figura 3. 18. Como referencia, la Figura 3. 18 también incluye la isoterma de tensión superficial de CB puro, cuya tendencia es similar a la de la mayoría de los tensioactivos estudiados en la literatura.⁵² Cabe destacar que para las proximidades de la cmc, se observa la aparición de un mínimo de tensión superficial en la isoterma del CB puro, cuyo origen puede explicarse de un modo similar al que fue discutido en la Sección 3.1.2. En este caso es menos pronunciado que el observado para el LESS, lo que puede ser explicado considerando una menor variabilidad en la composición de la mezcla de tensioactivos comerciales.

Para la mezcla polímero-tensioactivo se observa el efecto sinérgico en la reducción de la tensión superficial a partir de la fracción en masa del tensioactivo de 10⁻⁹ g/g, lo que concuerda con los resultados de potencial ζ que sugieren la formación de los complejos a partir de esta concentración. Sin embargo cabe destacar la existencia de un máximo de tensión superficial a bajas concentraciones de tensioactivo. El máximo observado en la tensión superficial ya se ha observado para otros sistemas.^{16, 17,}

^{53, 54} Este comportamiento se ha atribuido a que al ir añadiendo tensioactivo la carga del polímero va neutralizándose y el complejo iría disminuyendo su solubilidad hasta dar lugar a un proceso de coacervación. Esta separación de fases provocaría un empobrecimiento en tensioactivo de la disolución y como consecuencia un aumento de la tensión superficial. El comportamiento descrito en la bibliografía sería una posible justificación del comportamiento encontrado en la tensión superficial. Sin embargo, también se podría atribuir a la formación de complejos polielectrolito-tensioactivo que no produzcan un descenso en la tensión superficial ya que se dispondrían en la interfase formando una monocapa no homogénea en forma de islas. Este comportamiento sería coherente con la formación de partículas coloidales polímero-tensioactivo distribuidas en la interfase lo bastante alejadas para que sus interacciones no provocan ningún efecto en la tensión interfacial. Este fenómeno se discutirá con más detalle en la Sección 3.4.2 para otro sistema polímero-tensioactivo. Para el sistema PDADMAC-CB no se disponen de resultados experimentales para confirmar de manera inequívoca ninguno de los mecanismos propuestos.

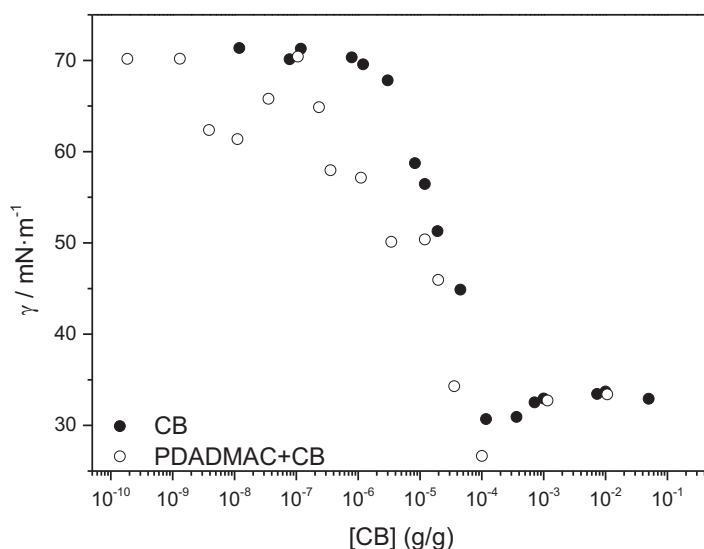


Figura 3. 18: Isotermas de tensión superficial para el sistema PDADMAC-CB en función de la concentración de CB, siendo en todos los casos la concentración de PDADMAC del 0.5% en masa. Como referencia, se ha incluido la curva de tensión superficial para el CB puro.

A ciertas concentraciones de tensioactivo aparecen pequeñas mesetas en la curva de tensión superficial de los complejos polielectrolito-tensioactivo que pueden ser atribuidas a transiciones de fase en superficie o en el seno de la disolución de manera análoga a lo propuesto por Asnacios et al.^{33, 55} para sistemas formados por polianiones y diversos tensioactivos catiónicos.

En los sistemas polímero-tensioactivo de carga opuesta el intervalo de concentraciones en el que se observa el máximo corresponde a la formación de los complejos polímero-tensioactivo, cerca del potencial ζ cero y el comienzo de la precipitación. Sin embargo, en el sistema estudiado aquí ocurre a

concentraciones varios órdenes de magnitud menores, lo que parece sugerir que la aparición de los picos de tensión superficial no se encuentra asociada a un empobrecimiento en tensioactivo de la disolución debido a la separación de fases. Al incrementar la concentración de tensioactivo, la tensión interfacial decrece de nuevo hasta que se mantiene constante, lo que se corresponde con la aparición de micelas en la muestra, lo que concuerda con que por encima de la c.m.c. de tensioactivo no haya diferencias importantes entre el comportamiento del tensioactivo puro y el sistema. La formación de complejos más tensioactivos se podría relacionar con el menor grado de repulsión entre los segmentos cargados de polielectrolito en la interfase aire-disolución.³³

La Figura 3. 19 recoge conjuntamente los resultados obtenidos para tensión superficial y potencial ζ para el sistema PDADMAC-CB. La combinación de los resultados obtenidos mediante las dos técnicas permite describir cinco zonas con comportamiento diferente.

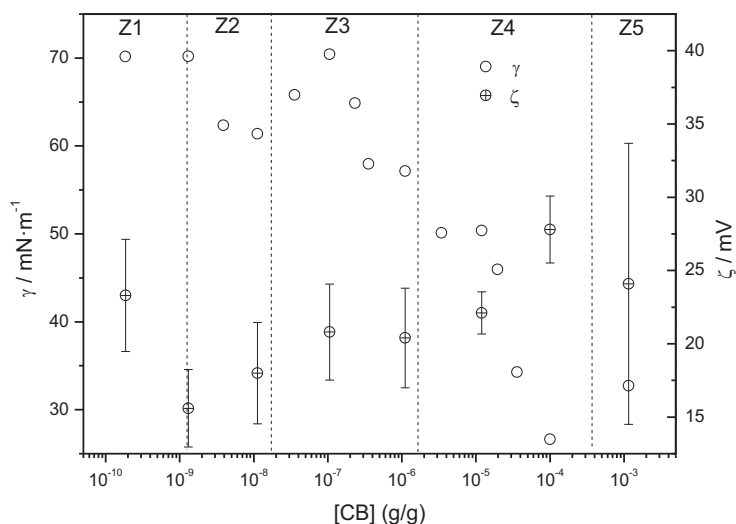


Figura 3. 19: Tensión superficial (eje izquierdo) y potencial ζ (eje derecho) en función de la concentración de CB para la mezcla PDADMAC-CB con una concentración fija del polielectrolito de 0.5% en masa.

De acuerdo con los valores de tensión interfacial y potencial ζ , no existen evidencias de la formación de complejos polímero-tensioactivo en la primera zona (Z1). Al aumentar la concentración de CB entramos en la zona dos (Z2) donde la tensión superficial comienza a disminuir con la concentración de tensioactivo. En esta zona se espera la formación de complejos como pone de manifiesto el descenso en el potencial ζ respecto al polímero puro. Al entrar en la zona 3 (Z3) se observa un máximo en la tensión superficial que podría justificarse por la formación de una capa no continua en la interfase o por la reducción de la concentración efectiva de tensioactivo de la disolución como consecuencia de la formación de coacervatos, lo que es coherente con el hecho de que el potencial ζ se mantenga constante en este rango de concentraciones. Pasado el máximo en la tensión superficial se entra en la zona 4 (Z4), cuyo comportamiento es análogo al observado en Z2. Para concentraciones de tensioactivo superiores a la cmc del tensioactivo puro se lleva a una nueva región de comportamiento (Z5) caracterizada por un incremento en la turbidez de las mezclas.

3.2.3. Adsorción en la interfase sólido/líquido

En cuanto a la adsorción en la interfase sólido-líquido, se ha vuelto a recurrir a la elipsometría y D-QCM para evaluar la cantidad de material adsorbida sobre los sustratos cargados negativamente. Los espesores de las capas en función de la concentración de CB se representan en la Figura 3. 20. Los resultados muestran un comportamiento similar al observado para las mezclas PDADMAC-LESS, donde el espesor aumenta al aumentar la concentración del tensioactivo, siendo este aumento más pronunciado en las proximidades de la región de precipitación, en este caso para fracciones en masa de CB entre 10^{-4} g/g y 10^{-3} g/g. Cabe destacar, que el aumento pronunciado del espesor en las proximidades de la región de precipitación es más evidente en el caso de mezclas PDADMAC-CB que para el sistema PDADMAC-LESS. Este comportamiento podría justificarse considerando la menor densidad de carga superficial de los complejos PDADMAC-CB en la región de precipitación, lo que puede provocar una menor estabilidad coloidal y de esta manera se vea favorecida la precipitación. Por otro lado, del análisis de los datos de espesor se podrían esperar dos escenarios distintos para las capas obtenidas para las mayores concentraciones de tensioactivo: formación de capas de agregados aislados sobre el sustrato o adsorción de capas con un alto recubrimiento de la superficie pero con un grado elevado de hinchamiento.

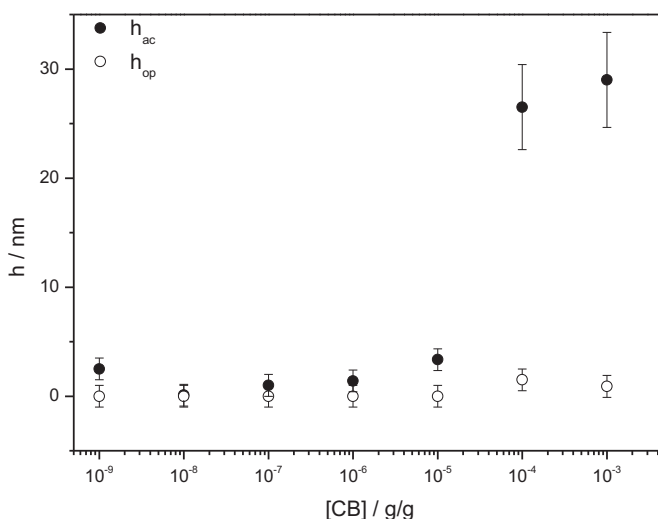


Figura 3. 20: Variación con la concentración de tensioactivo de la cantidad de materia adsorbida sobre una superficie sólida, obtenida como espesor acústico y espesor óptico para mezclas PDADMAC-CB con una concentración fija de polímero.

De los experimentos de D-QCM se ha obtenido también información referida a las propiedades viscoelásticas de las capas adsorbidas. La Figura 3. 21 recoge los resultados obtenidos para G' y G'' en función de la concentración de CB. Estos resultados, al igual que ocurría con el las mezclas PDADMAC-LESS evidencian un comportamiento tipo gel con valores de G' y G'' del mismo orden.¹¹

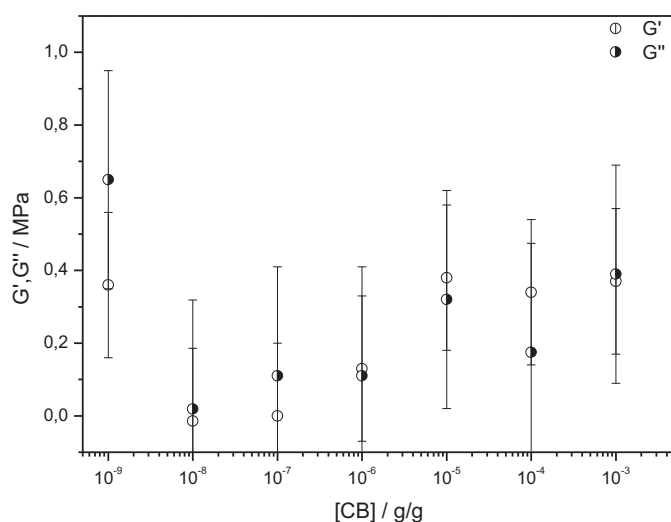


Figura 3. 21: Valores de G' y G'' en función de la concentración de CB para mezclas PDADMAC-CB adsorbidas para una superficie sólida.

De la diferencia entre el espesor óptico y acústico se ha extraído la cantidad de agua que contiene la monocapa adsorbida.⁵¹ Estos resultados se muestran en la Figura 3. 22 en función de la concentración de tensioactivo. El contenido en agua de las películas es muy elevado, lo que parece indicar que los complejos formados se adsorben de una forma inhomogénea sobre la superficie.^{9, 42}

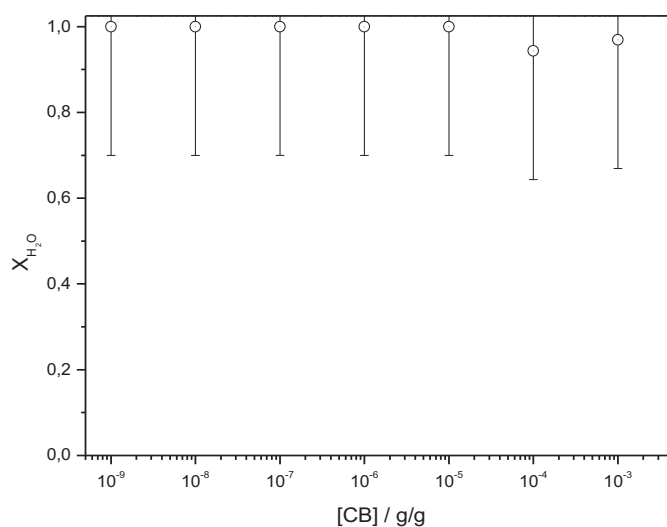


Figura 3. 22: Contenido en agua en función de la concentración de CB para las capas adsorbidas del sistema PDADMAC-CB.

A diferencia de lo observado para las mezclas PDADMAC-LESS, el aumento de la concentración de CB no conduce a un descenso apreciable de la cantidad de agua coadsorbida con la capa adsorbida, esto permite suponer que la película no se está compactando al aumentar la concentración de tensioactivo. Este fenómeno se podría explicar considerando el carácter zwitteriónico del tensioactivo que puede generar repulsiones electrostáticas, dificultándose la densificación de la monocapa por adsorción de más tensioactivo sobre el sustrato. De este modo, el crecimiento de la monocapa se produce por la adsorción de nuevos complejos sobre aquellos previamente adsorbidos, aumentando así la cantidad de material adsorbido pero no conduciendo a una densificación de la capa. Sin embargo, un escenario más completo de la morfología de las capas adsorbidas sobre una superficie de silicio (semejante a los experimentos de elipsometría) se puede obtener mediante imágenes de AFM, cuyos resultados se muestran en la Figura 3. 23. Hay que destacar que en estas imágenes se muestra la topografía de una interfase sólido/aire, no sólido/líquido como las estudiadas en los experimentos de elipsometría y D-QCM.

Del grado de homogeneidad de las capas observado en las imágenes de AFM permite concluir que la adsorción de mezclas PDADMAC-CB conduce a la formación de capas altamente hinchadas.

3.3. PDADMAC-(LESS+CB)

En las *Secciones* anteriores se ha discutido el comportamiento de complejos polímero-tensioactivo formados por la mezcla binaria de un polication con dos tensioactivos de distinta naturaleza (LESS y CB). Sin embargo, debido a que en la mayoría de las aplicaciones industriales y tecnológicas, especialmente aquellas de tipo cosmético, se utilizan mezclas de tensioactivos, esta *Sección* de la Tesis se centrará un estudio análogo al presentado anteriormente pero centrado en mezclas ternarias PDADMAC y los dos tensioactivos anteriormente citados en una relación en masa 2 LESS: 1CB. Todas las muestras contienen la misma cantidad de polímero que las mezclas binarias estudiadas en las *Secciones* precedentes, 0.5% en masa, mientras que las concentraciones de la mezcla de tensioactivos varía en el mismo intervalo de concentraciones en las que variaban las concentraciones de los tensioactivos puros en las *Secciones* anteriores de este *Capítulo*. El estudio de mezclas ternarias formadas por un polielectrolito y dos tensioactivos es una problemática poco desarrollada en la literatura.

3.3.1. Estudio de mezclas PDADMAC-(LESS+CB) en disolución

Como ya se hizo para los sistemas binarios, el estudio en disolución de la mezcla ternaria se ha basado en el análisis de los resultados obtenidos mediante medidas de potencial ζ y DLS. En la Figura 3. 24 se muestra la variación del potencial ζ con la concentración de la mezcla de tensioactivos para el sistema de estudio. A bajas concentraciones el valor del potencial ζ permanece prácticamente constante en un valor muy próximo al del polímero puro. Sin embargo al aumentar la concentración del tensioactivo a fracciones en masa superiores a 10^{-6} g/g se observa un aumento del potencial ζ con la concentración de mezcla de tensioactivos por encima del valor correspondiente a los del PDADMAC puro, lo que podría explicarse considerando la existencia de un cambio de conformación de los complejos de modo análogo al descrito para el PDADMAC-LESS en la *Sección* 3.1.1.

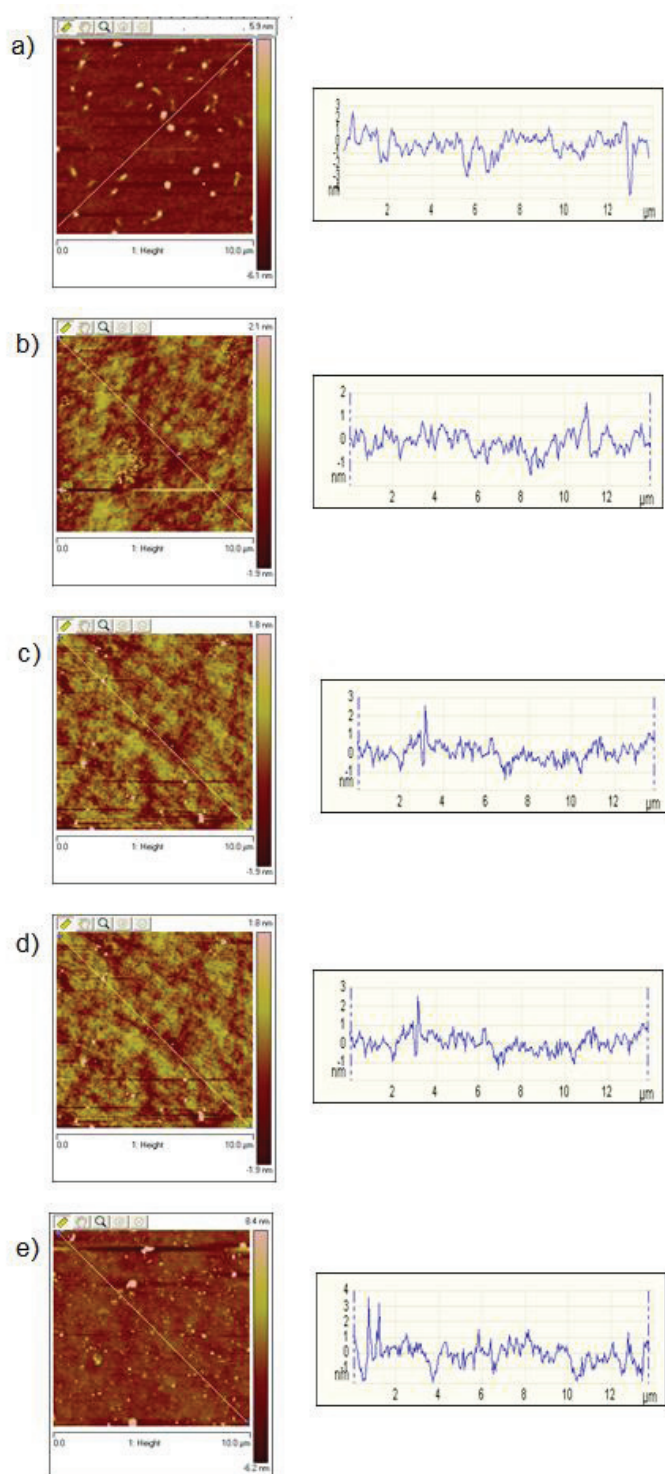


Figura 3. 23: Imágenes de AFM obtenidas en modo tapping para las mezclas PDADMAC-CB con diferentes fracciones en masa de tensioactivo: a) 10^{-3} g/g, b) 10^{-5} g/g, c) 10^{-6} g/g, d) 10^{-8} g/g y e) 10^{-9} g/g.

Comparando los resultados obtenidos para todos los sistemas estudiados en la Figura 3. 25, se observa que en todos los casos las mezclas de tensioactivos, tanto binarias como ternarias, con PDADMAC muestran valores de potencial ζ cercanos a los del polímero, aunque los comportamientos para los tres sistemas estudiados no sean iguales. Siendo el hecho más destacable, que para ninguno de los sistemas estudiados se observa la progresiva neutralización del polímero hasta llegar a la inversión de carga, habitual en este tipo de sistemas.^{25, 56}

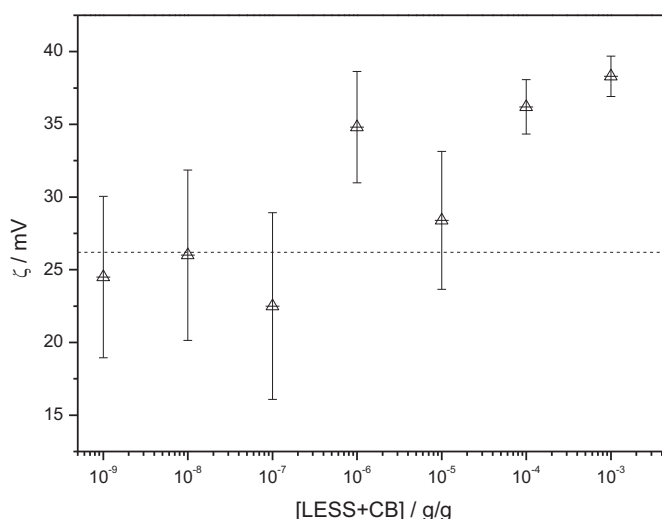


Figura 3. 24: Dependencia del potencial ζ con la concentración de la mezcla de tensioactivo para el sistema PDADMAC-(LESS+CB). La línea de puntos indica el valor de potencial ζ para el PDADMAC puro.

De los resultados comparativos de potencial ζ mostrados en la Figura 3. 25 es posible concluir que a altas concentraciones es el tensioactivo aniónico, LESS, el que domina la formación de los complejos de la mezcla ternaria.

En la Figura 3. 26 se representa la variación del diámetro hidrodinámico, máximo de la distribución de tamaños obtenida mediante experimentos de DLS, con la concentración de la mezcla de tensioactivos LESS+CB. Como ocurría con las mezclas binarias, en la distribución de tamaños aparecen dos poblaciones bien diferenciadas, la primera centrada en un diámetro hidrodinámico de 10 nm que se puede relacionar con el PDADMAC que queda sin agregar y algunos agregados pequeños. La segunda población presenta su máximo de intensidad en un diámetro hidrodinámico aproximado de 40 nm aunque presenta un máximo para la fracción en masa de CB de 10^{-8} g/g, concentración para la cual el tamaño del diámetro hidrodinámico se eleva hasta 90 nm). Hay que comentar que a partir de una fracción en masa de tensioactivo de 10^{-5} g/g aparece una tercera población de tamaño centrado en torno a los 400 nm, lo que posiblemente se podría relacionar con la proximidad de una región de separación de fases en el sistema ternario.

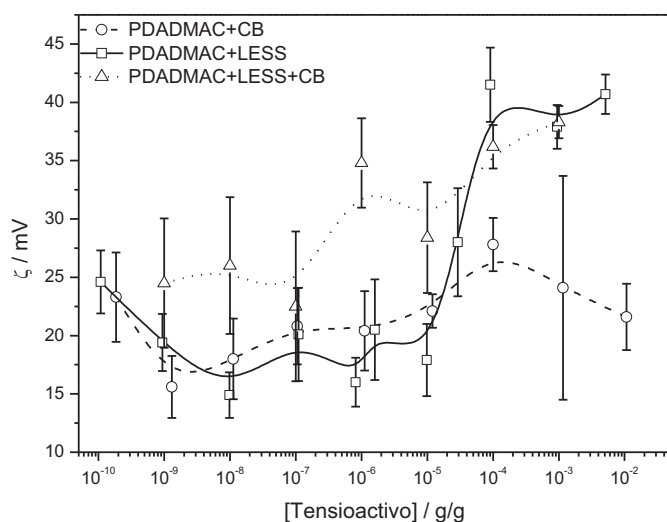


Figura 3. 25: Dependencia del potencial ζ con la concentración total de tensioactivo para las distintas mezclas de tensioactivos con PDADMAC estudiadas. La línea de puntos indica el valor de potencial ζ para el PDADMAC puro.

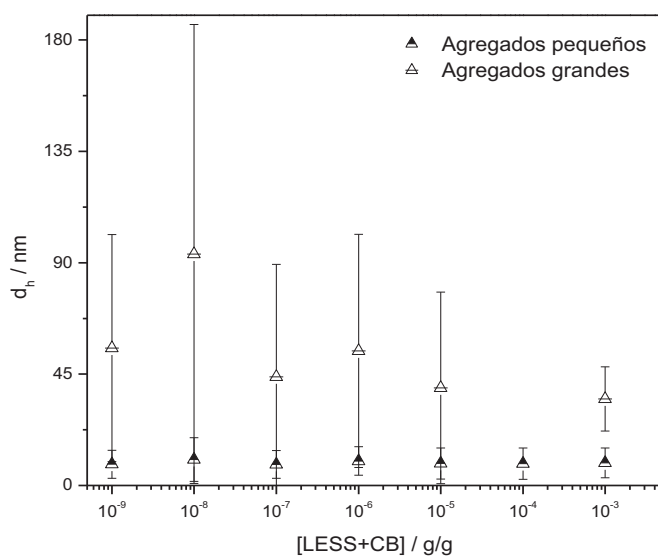


Figura 3. 26: Dependencia del diámetro hidrodinámico (d_h) con la concentración de la mezcla de tensioactivos (LESS+CB) para dos de las poblaciones observadas mediante experimentos de DLS. Las barras de error están referidas a la anchura a media altura de la distribución de tamaño.

Para visualizar la evolución de la cantidad relativa de estos complejos con la concentración de tensioactivo se ha representado en la Figura 3. 27 las áreas relativas correspondientes a las dos distribuciones de complejos que aparecen en todo el intervalo de concentración de (LESS+CB) estudiado: las centradas en 10 y 40 nm. Estos resultados muestran que la relación de áreas entre estas poblaciones no varía con la población hasta la fracción en masa de (LESS+CB) de 10^{-5} g/g, a esta concentración empieza a disminuir progresivamente la cantidad relativa de los complejos de tamaño cercano a los 40 nm, con el consecuente aumento de la cantidad relativa de los más pequeños. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que la concentración de tensioactivo a la que la población de tamaño de 40 nm comienza a disminuir es la misma concentración a la que comienzan a aparecer complejos de un tamaño mayor: 400nm. Estos resultados sugieren que los complejos de 40 nm están agregándose formando complejos de un tamaño considerablemente mayor.

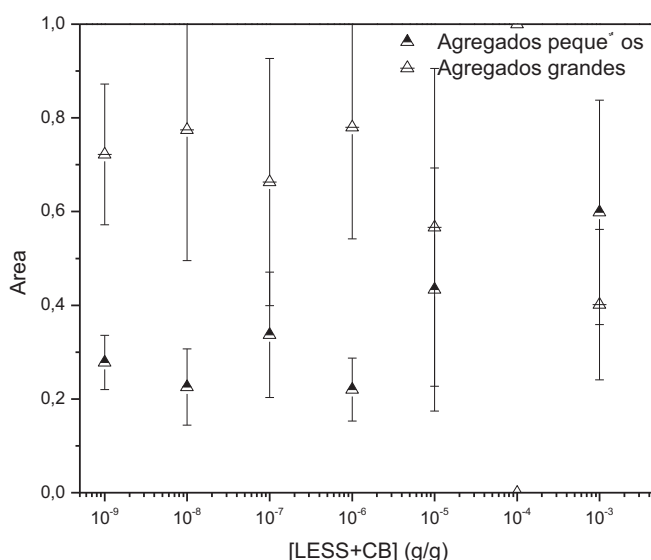


Figura 3. 27: Dependencia con la concentración de la mezcla de tensioactivos de las áreas relativas correspondientes a las dos poblaciones de tamaño encontradas en la Figura 3. 26.

3.3.2. Adsorción a la interfase aire/agua

Los experimentos de tensión superficial realizados para éste sistema, permiten evaluar la adsorción de especies tensioactivas a la interfase aire/agua. La dependencia de la tensión superficial con la concentración de la mezcla de tensioactivos 2 LESS:1 CB, así como de la de la mezcla de tensioactivos en agua, se muestran en la Figura 3. 28. Para la isoterma de tensión superficial de la mezcla de tensioactivos se observa un comportamiento análogo al observado para la adsorción de las especies tensioactivas puras. Es decir, se observa una disminución de la tensión superficial al aumentar la concentración de tensioactivo total hasta alcanzar un valor a partir del cual la tensión superficial se

mantiene constante con la concentración de tensioactivo (correspondiente a la cmc). Cabe destacar que para la mezcla de tensioactivos, el mínimo observado en las curvas de tensión superficial correspondiente a los compuestos por separado desaparece.

La isoterma correspondiente a las mezclas PDADMAC-(LESS+CB) muestra de nuevo el ya comentado efecto sinérgico en la reducción de la tensión superficial respecto al tensioactivo como ya ocurría en las mezclas binarias. Hay que destacar la presencia de un pico en la curva de tensión superficial situado para una fracción en masa de (LESS+CB) de $5 \cdot 10^{-7}$ g/g. El origen de este pico se puede justificar con el mismo criterio que ya se utilizó para el sistema PDADMAC-CB en la Sección 3.2.2. Es importante destacar que el máximo observado en la curva de tensión superficial coincide con la concentración donde la carga de los complejos empieza a separarse en relación a la del polímero puro.

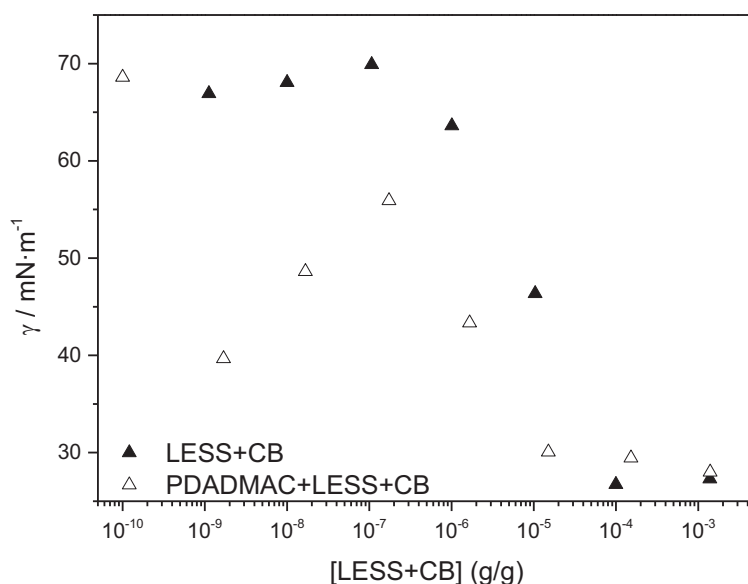


Figura 3. 28: Isotermas de tensión superficial para la mezcla PDADMAC-(LESS+CB) en función de la concentración de la mezcla de tensioactivos, siendo la concentración de PDADMAC del 0.5% en masa en todos los casos. Como referencia, se ha incluido la curva de tensión superficial para la mezcla de tensioactivos sin polímero.

Para una mejor comprensión de la adsorción de las mezclas de PDADMAC con tensioactivos a la interfase aire/líquido, se ha representado en la Figura 3. 29 las isotermas de tensión superficial para las mezclas binarias (PDADMAC-LESS y PDADMAC-CB) y la mezcla ternaria (PDADMAC-(LESS+CB)) estudiadas en este Capítulo. El primer aspecto que hay que destacar es que en todos los casos se observa un efecto sinérgico en la reducción de la tensión superficial al añadir el polímero al tensioactivo (o mezcla de tensioactivos). Este efecto es más pronunciado al utilizar los tensioactivos combinados, ya que para este caso se obtiene una reducción en la tensión superficial (respecto a la del agua) a concentraciones mucho menores que las necesarias para el caso de los tensioactivos por separado. No obstante a concentraciones moderadas (a partir de una fracción en masa de los

tensioactivos de 10^{-6} g/g) el comportamiento de las muestras binarias y ternarias es semejante en este aspecto.

Otro aspecto importante, es que el pico en la tensión superficial sólo aparece para las mezclas PDADMAC-CB y PDADMAC-(LESS+CB), siendo más pronunciado para el primer sistema (en el que la tensión superficial llega a alcanzar un valor semejante al del agua pura) que para el sistema ternario. Estas diferencias en el comportamiento se pueden deber a las distintas interacciones que se dan entre el PDADMAC y los distintos tensioactivos estudiados debido a su distinta naturaleza.

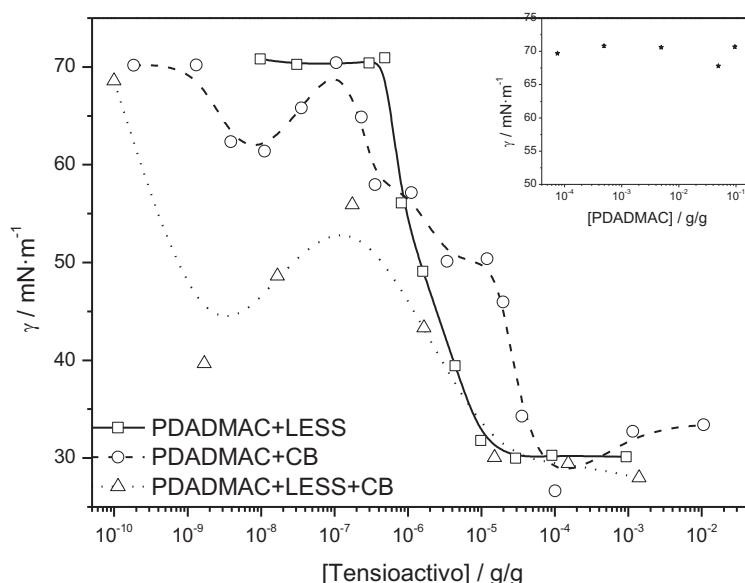


Figura 3. 29: Isotermas de tensión superficial para las distintas mezclas de tensioactivo con PDADMAC estudiadas en función de la concentración de tensioactivos, siendo la concentración de PDADMAC del 0.5% en masa en todos los casos. Como referencia, se ha incluido la curva de tensión superficial para el PDADMAC puro (ver figura insertada).

3.3.3. Adsorción en la interfase sólido/líquido

La adsorción sobre una superficie cargada negativamente, se ha estudiado para la mezcla ternaria del mismo modo que se ha hecho en las *Secciones* anteriores para las binarias, mediante experimentos de elipsometría y D-QCM. Estas técnicas han permitido determinar respectivamente los espesores ópticos y acústicos para la mezcla PDADMAC-(LESS+CB) para distintas concentraciones de la mezcla de tensioactivos. Estos resultados quedan recogidos en la Figura 3. 30 donde se observa prácticamente en todo el intervalo de concentraciones estudiado que las capas adsorbidas tienen un espesor de apenas 1 ó 2 nm. Es sólo para la mayor concentración de tensioactivo estudiada (una fracción en masa de 10^{-3} g/g) cuando el espesor acústico de la capa adsorbida aumenta hasta alrededor de los 40 nm. Hay que comentar que este aumento tan pronunciado de cantidad de materia adsorbida, tiene lugar, como ya

ocurría para las mezclas binarias, en las proximidades de la región de precipitación⁴¹. Puede intuirse el inicio de la zona de precipitación alrededor de estas concentraciones de tensioactivo por la turbidez de la muestra. En este caso la turbidez es tan significativa que para esta concentración de tensioactivos no es posible realizar el experimento de elipsometría, ya que el láser no alcanza a incidir sobre la superficie del sustrato como consecuencia de que la intensidad que llega sobre la interfase silicio/agua no es suficiente como consecuencia de la gran cantidad de luz dispersada por las partículas en suspensión.

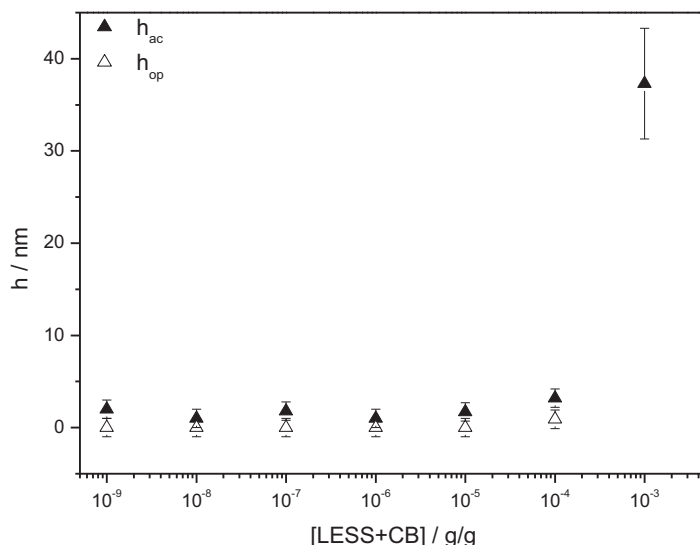


Figura 3. 30: Variación con la concentración de mezcla de tensioactivo de los espesores acústico y espesor óptico de capas de PDADMAC-(LESS+CB) adsorbidas sobre una superficie sólida.

Como se ha hecho para las mezclas binarias, de los experimentos de D-QCM se ha obtenido información referida a las propiedades viscoelásticas de las capas adsorbidas. La Figura 3. 31 recoge la variación de G' y G'' con la concentración de la mezcla de tensioactivos. Los resultados son similares a los de las mezclas binarias, obteniéndose un comportamiento tipo gel con valores de G' y G'' del mismo orden.¹¹

Es interesante, para tener una mejor comprensión la adsorción de las mezclas PDADMAC-(LESS+CB) sobre un sustrato sólido, comparar el comportamiento de esta mezcla ternaria con el de las mezclas binarias en las que el PDADMAC se combina con los tensioactivos de estudio por separado. La Figura 3. 32 y Figura 3. 33 muestran los espesores ópticos y acústicos, respectivamente, para todos los sistemas PDADMAC-tensioactivo conteniendo como tensioactivos LESS o CB, o ambos, estudiados en este *Capítulo*. Estos resultados muestran una tendencia similar para todos los sistemas, con pequeñas cantidades de material adsorbido a bajas concentraciones de tensioactivo que van creciendo al aumentar la concentración de tensioactivo o tensioactivos correspondientes. Sin embargo, hay diferencias en el comportamiento de los distintos sistemas. El aumento pronunciado de cantidad de material adsorbido comienza a las mismas fracciones en masa para los sistemas binarios,

aunque el aumento de material adsorbido para el sistema PDADMAC-CB es mucho más marcado, alcanzando espesores superiores a los correspondientes al sistema PDADMAC-LESS. En el caso de la mezcla ternaria, los espesores alcanzados a concentraciones próximas a la región de precipitación son semejantes a los obtenidos en el caso de las mezclas PDADMAC-CB, sin embargo para alcanzarlos es necesaria una cantidad de tensioactivo de un orden de magnitud mayor para la mezcla de tensioactivos que para el tensioactivo aniónico. La similitud entre los resultados obtenidos para el sistema PDADMAC-CB y el sistema PDADMAC-(LESS+CB) sugieren que la mezcla de tensioactivo interacciona con el polímero de forma que es el tensioactivo zwitteriónico el que queda más expuesto a la disolución, provocando así un comportamiento más parecido al de la mezcla PDADMAC-CB que al sistema PDADMAC-LESS.

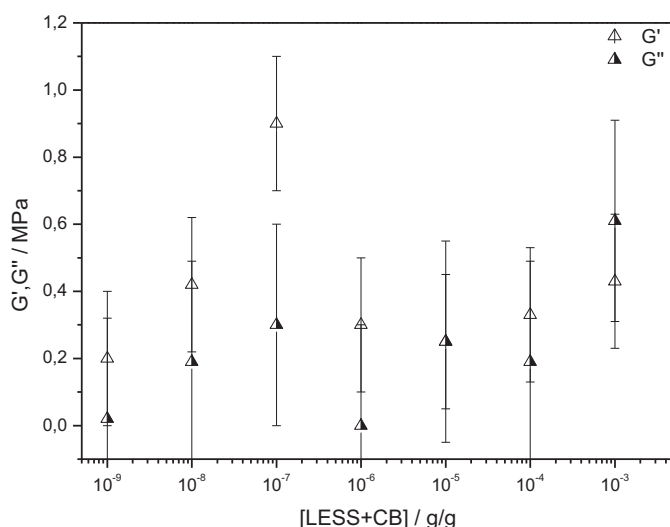


Figura 3. 31: Valores de G' y G'' en función de la concentración de la mezcla de tensioactivos para el sistema PDADMAC-(LESS+CB).

Por último, para completar este análisis se ha calculado la cantidad de agua contenida en las capas adsorbidas por diferencia de los espesores ópticos y acústicos.⁴⁰ Los resultados para la mezcla PDADMAC-(LESS+CB) se muestran en la Figura 3. 34, donde parece que para concentraciones a las que la cantidad de materia adsorbida aumenta, la cantidad de agua disminuye. Esto conduciría a un crecimiento de la capa adsorbida por densificación como el descrito para el sistema PDADMAC-LESS en la Sección 3.1.3. Esta tendencia, sin embargo, no se puede confirmar ya que no se puede calcular el contenido para la fracción en masa 10^{-3} (LESS+CB) al no disponer del dato correspondiente al espesor óptico.

Para concluir, se han realizado experimentos de AFM sobre silicio, para estudiar la morfología de las capas adsorbidas de las mezclas PDADMAC-(LESS+CB), algunas de las imágenes obtenidas para distintas fracciones en masa de mezcla de tensioactivos se muestran en la Figura 3. 36.

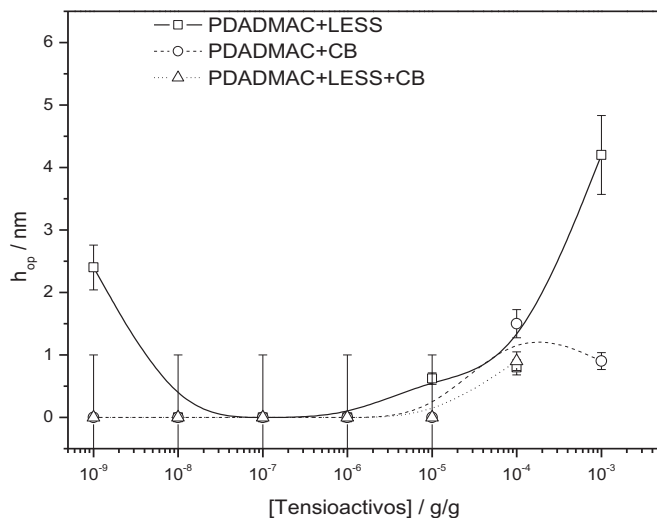


Figura 3. 32: Dependencia del espesor óptico con la concentración de tensioactivos para las distintas mezclas de PDADMAC con tensioactivo estudiadas.

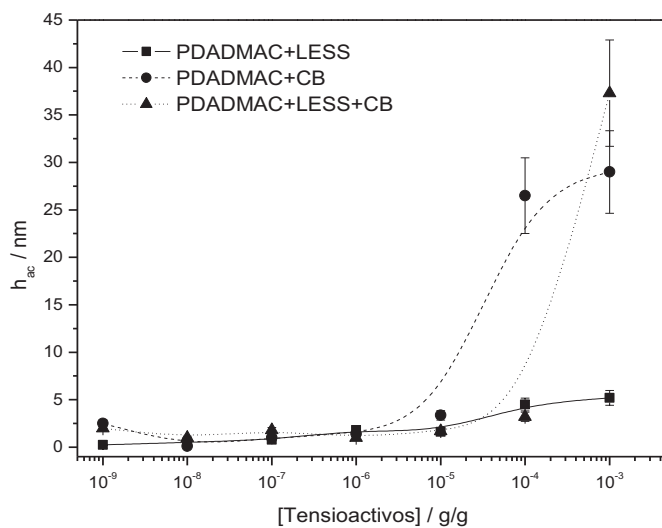


Figura 3. 33: Dependencia del espesor acústico con la concentración de tensioactivos para las distintas mezclas de PDADMAC con tensioactivos estudiadas.

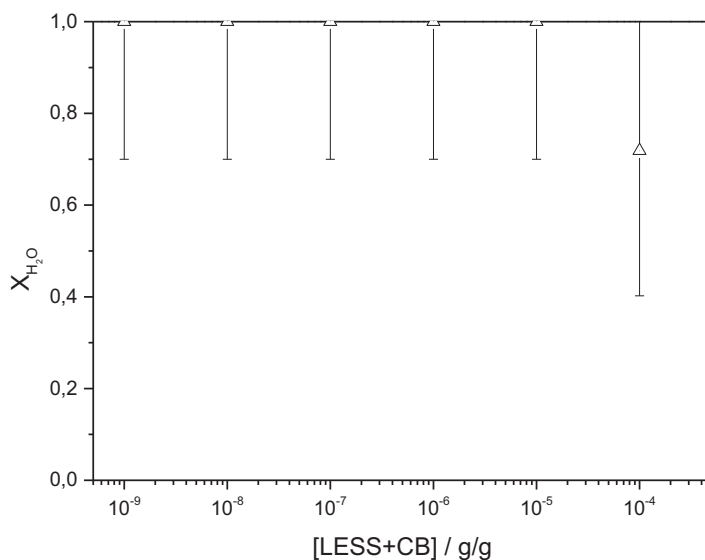
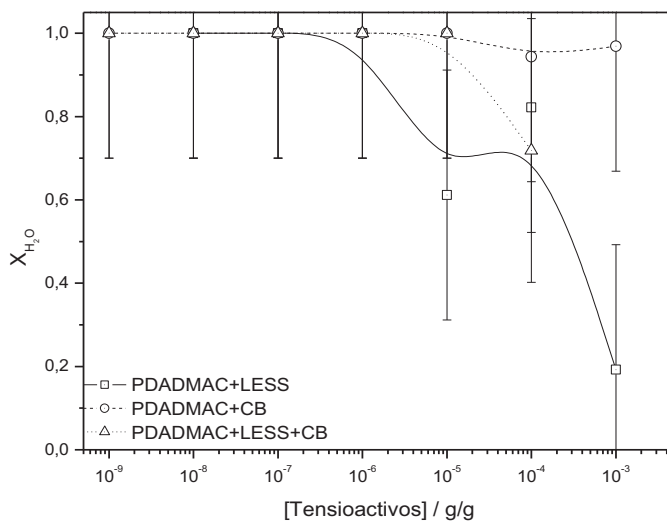


Figura 3. 34: Contenido en agua de las capas obtenidas por la adsorción sobre una superficie sólida de mezclas PDADMAC-(LESS+CB) con distinta concentración de la mezcla de tensioactivos.



E

Figura 3. 35: Dependencia con la concentración de tensioactivo del contenido en agua de las capas obtenidas por la adsorción sobre una superficie sólida para las distintas mezclas de PDADMAC con tensioactivos estudiadas.

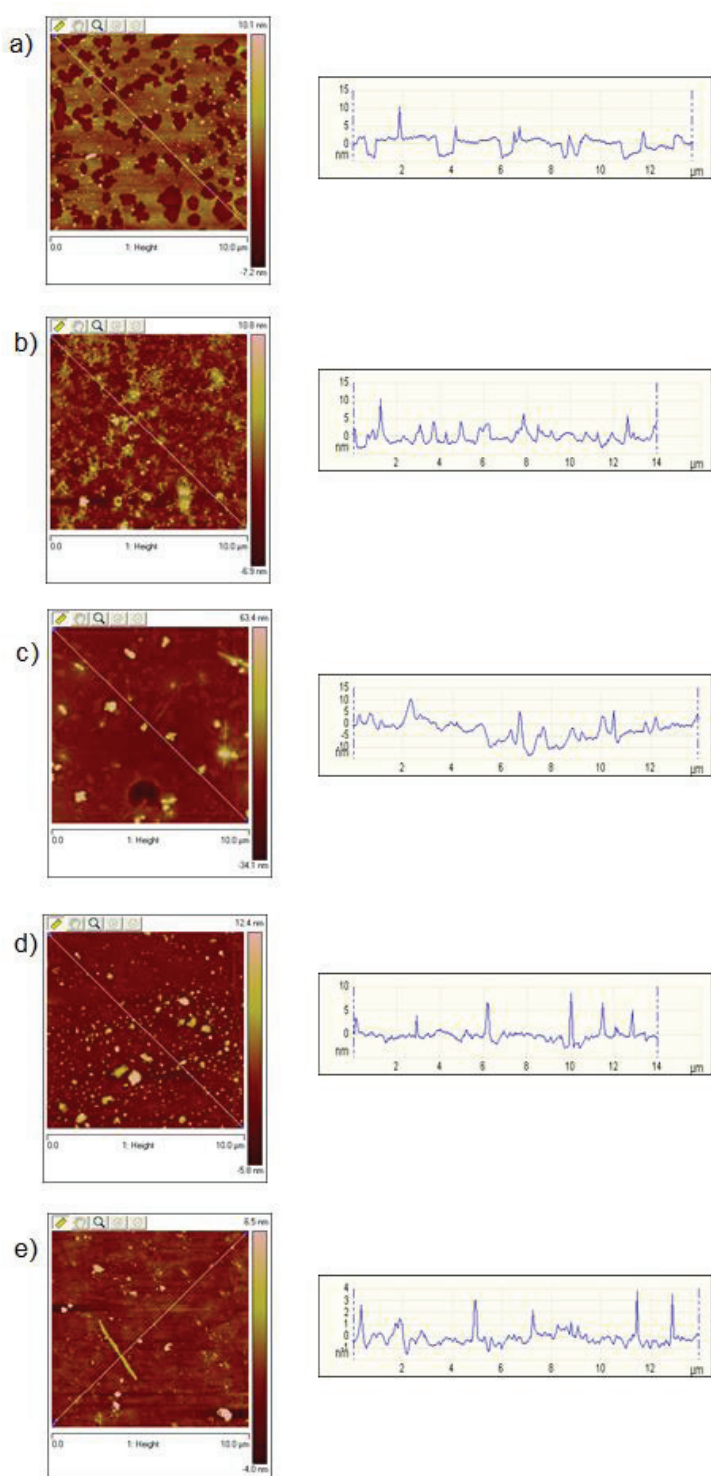


Figura 3. 36: Imágenes de AFM obtenidas en modo tapping para las mezclas PDADMAC-(LESS+CB) con diferentes fracciones en masa de mezcla de tensioactivos: a) 10^{-3} g/g, b) 10^{-4} g/g, c) 10^{-6} g/g, d) 10^{-8} g/g y e) 10^{-9} g/g.

Las imágenes de AFM parecen confirmar la densificación de las capas a medida que aumenta la concentración de tensioactivo en la mezcla, aunque las imágenes muestran claramente que en ningún caso se alcanza el recubrimiento total de la superficie.

3.4. PDADMAC-CMTS

3.4.1. Estudio de mezclas PDADMAC-CMTS en disolución

La Figura 3. 37 muestra los resultados de potencial ζ en función de la concentración de CMTS para las mezclas polímero-tensioactivo con una concentración fija de 0.5% de PDADMAC. Los resultados, igual que las mezclas de PDADMAC con LESS y CB, muestran un comportamiento que se aleja de lo esperado para mezclas de polímero-tensioactivo de cargas opuestas,^{31, 25} en el que no se observa ni neutralización ni inversión de carga. Sin embargo, ya han sido estudiadas mezclas polímero-tensioactivo que no siguen esta tendencia,²⁹ como ocurre en los sistemas constituidos por PDADMAC.

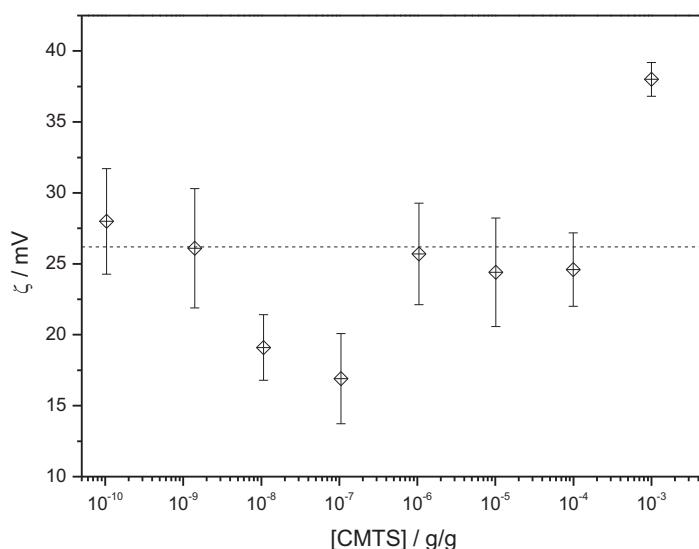


Figura 3. 37: Dependencia del potencial ζ con la concentración de CMTS para la mezcla PDADMAC-CMTS con un contenido constante de PDADMAC. La línea de puntos indica el potencial ζ correspondiente al polímero puro.

Para las concentraciones más bajas de tensioactivo se observa un descenso del potencial ζ al aumentar la concentración de CMTS debido a la neutralización parcial de las cargas del polímero por interacción electrostática con las moléculas de tensioactivo, siendo similar a lo observado en otros sistemas polímero-tensioactivo como puede ser PDADMAC-SDS.²⁸ Sin embargo, a partir de una fracción en masa de tensioactivo de 10⁻⁷ g/g el potencial ζ aumenta hasta valores superiores a los del

polímero puro, siendo esto una particularidad encontrada en los sistemas estudiados en esta *Tesis* que los diferencia de la mayoría de los sistemas que se encuentran en la literatura. Este comportamiento sugiere la formación de estructuras supramoleculares favorecidas por las interacciones hidrofóbicas entre polímero y tensioactivo.

Además de lo anteriormente indicado, los resultados muestran un aumento de potencial ζ de la mezcla, a altas concentraciones de CMTS, por encima del valor correspondiente al tensioactivo puro. Este fenómeno puede estar relacionado con cambios conformacionales en la cadena del polímero causados por la interacción de éstas con las micelas del tensioactivo tal como ya se comentó en la *Sección 3.1.1*.⁵⁷

La Figura 3. 38 muestra los resultados obtenidos mediante dispersión de luz dinámica (DLS) para la mezcla PDADMAC-CMTS en función de la concentración de tensioactivo, el diámetro hidrodinámico representado corresponde al diámetro hidrodinámico en el máximo de intensidad de cada distribución de tamaño. Estos resultados confirman la formación de los complejos supramoleculares ya que el PDADMAC puro presenta un diámetro hidrodinámico de aproximadamente 2.5 nm mientras que los resultados obtenidos para la mezcla presentan dos poblaciones de distintos tamaños. La primera población tiene una distribución de tamaño con un máximo de intensidad correspondiente a un diámetro hidrodinámico de aproximadamente 7 nm pudiéndose atribuir a las cadenas del polímero puro o pequeños agregados. La segunda distribución está centrada en un diámetro hidrodinámico en torno a los 30 nm, aunque presenta un máximo para la fracción en masa de 10^{-7} de CMTS, concentración para la cual la distribución de tamaños se desplaza para quedar centrada en un diámetro hidrodinámico de 70 nm. Esta concentración de CMTS coincide con la concentración a la que tiene lugar el máximo grado de neutralización de los complejos (ver Figura 3. 37). En otros sistemas polímero-tensioactivo, la presencia de un máximo en el tamaño de los agregados se ha atribuido al inicio de la separación de fases que generalmente va asociada a la neutralización de carga del complejo.⁶ La reducción del tamaño de los complejos al aumentar la concentración de CMTS, una vez superado el máximo, sugiere que en el sistema de estudio, la precipitación de los complejos está dificultada, y el aumento de CMTS provoca cambios conformacionales que dan estabilidad a la dispersión de las partículas coloidales.⁵⁸ Esta estabilidad se puede explicar teniendo en cuenta que las cargas de las cadenas de PDADMAC no se compensan como reflejan los valores positivos de potencial ζ encontrados para los complejos (Figura 3. 37). Teniendo en cuenta estos resultados, se puede considerar que por encima de cierta concentración de CMTS, los complejos polielectrolito-tensioactivo adoptan una conformación en la que las cadenas de PDADMAC rodean las micelas de CMTS, dejando expuestas a la disolución las cargas positivas no compensadas. Al aumentar la concentración de CMTS, la neutralización de las cargas en la región interna de los complejos aumenta provocando el colapso de las cadenas, reduciendo el tamaño de los complejos.

Para tener una información adicional sobre la evolución de los complejos PDADMAC-CMTS con la variación de la concentración de tensioactivo, se ha representado, en la Figura 3. 39, las áreas relativas de las dos distribuciones de tamaño encontradas para estas mezclas. Estos resultados ponen de manifiesto que la población relativa de la población de menor tamaño se reduce al aumentar la concentración de CMTS, mientras que la población relativa de los agregados de mayor tamaño aumenta con esta variación.

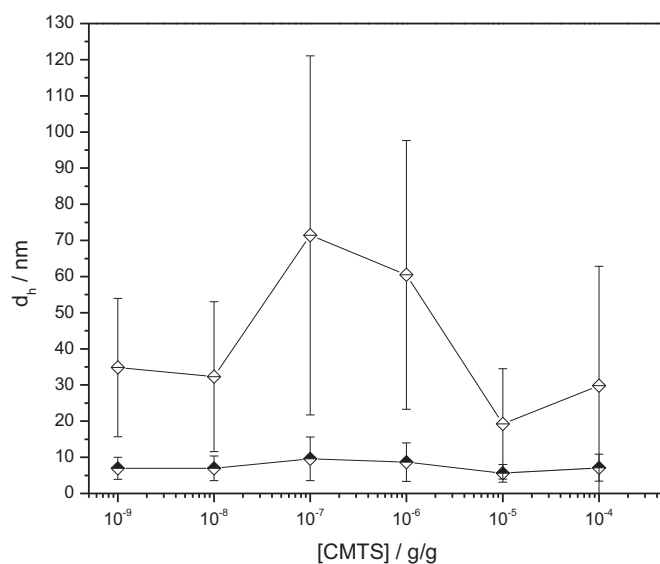


Figura 3. 38: Dependencia con la concentración de CMTS del diámetro hidrodinámico de las dos poblaciones observadas mediante experimentos de DLS para mezclas PDADMAC-CMTS. Las barras de error representan la anchura a media altura de las distribuciones de tamaño.

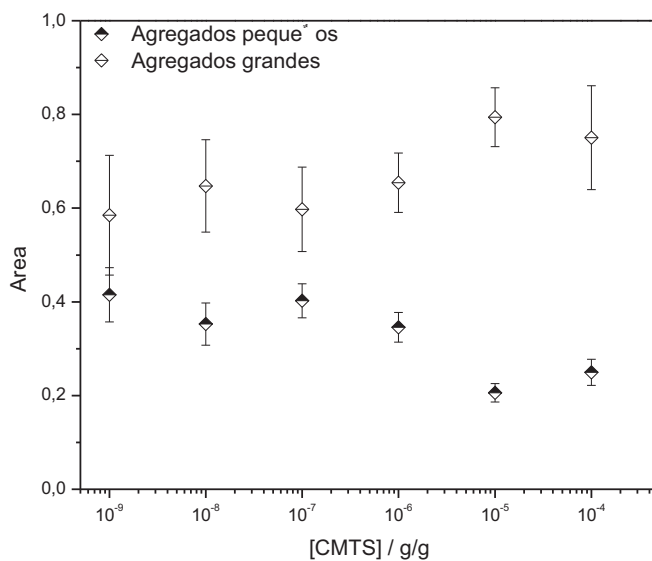


Figura 3. 39: Dependencia con la concentración de CMTS del área relativa correspondiente a las dos poblaciones de tamaños diferenciados para las mezclas PDADMAC-LESS.

3.4.2. Adsorción a la interfase aire/agua

La dependencia de la tensión superficial con la concentración de CMTS para las mezclas polímero-tensioactivo, con una concentración fija de PDADMAC del 0.5% en masa y para el tensioactivo puro, mostradas en la Figura 3. 40 ponen de manifiesto la adsorción de las especies tensioactivas, tanto complejos como moléculas del tensioactivo en la interfase aire/agua.

Para la isoterma de tensión superficial del CMTS se observa un comportamiento análogo al observado normalmente para la adsorción de otros tensioactivos en interfaces fluidas, consistente en la disminución de la tensión superficial al aumentar la concentración de tensioactivo hasta llegar a un valor constante una vez alcanzada la concentración micelar crítica (cmc).⁵² Sin embargo, para el CMTS, igual que para el LESS y CB (ver *Secciones 3.1.2 y 3.2.2*), antes de alcanzar la cmc se observa un mínimo debido a que el tensioactivo utilizado es una mezcla de moléculas con distinta longitud de cadena alquílica. En este contexto, las moléculas más tensioactivas son las que se adsorben primero en la interfase aire/disolución, y no desaparecen de ésta hasta que el tensioactivo más hidrófilo ha superado la cmc de forma que parte de las moléculas más tensioactivas pueden quedar atrapadas en las micelas, lo que conduce al aumento de tensión interfacial hasta que todas las moléculas independientemente de su longitud alcanzan la cmc y la tensión interfacial no cambia con la concentración de tensioactivo. El PDADMAC puro en cambio no muestra actividad superficial como se comentó en la *Sección 3.1.2*.

En el caso de la mezcla PDADMAC-CMTS, se observa un efecto sinérgico en la disminución de la tensión superficial en todo el intervalo de concentraciones estudiado, que es un fenómeno bien estudiado en los sistemas polielectrolito-tensioactivo^{39, 33} como se ha discutido anteriormente en este *Capítulo*.

Es de especial relevancia la tendencia no regular de la tensión superficial de la mezcla al incrementar la concentración de CMTS, observándose un pico en la isoterma de tensión superficial para una fracción en masa de 10^{-7} g/g de CMTS. Estos picos de tensión superficial se han relacionado para sistemas polielectrolito-tensioactivo a una reducción de las moléculas de tensioactivo de la disolución debido a la formación de complejos en la disolución de baja actividad superficial.^{17, 16, 59}

El comportamiento de la tensión superficial se puede discutir comparándolo con el encontrado para el potencial ζ como se muestra en la Figura 3. 41. Esta Figura comparativa permite distinguir hasta cinco zonas diferentes para la interacción del polímero y el tensioactivo.

En la primera zona (Z1), correspondiente a las concentraciones de tensioactivo más bajas, la concentración de CMTS no es suficiente para crear un complejo de carácter anfifílico, permaneciendo la tensión superficial en valores similares al polímero y concentraciones similares de tensioactivo, este comportamiento se confirma con los valores de potencial ζ que no cambian de manera apreciable en relación al valor correspondiente al polímero puro. Por lo que se puede asumir que nos encontramos por debajo de la concentración de agregación crítica (cac) para la mezcla estudiada.

Incrementando la concentración de tensioactivo por encima de un fracción en masa de CMTS de 10^{-9} g/g se entra en una nueva región de comportamiento diverso, la zona 2 (Z2), donde existe una interacción efectiva entre el PDADMAC y el CMTS, como lo demuestra tanto el descenso de potencial ζ así como el de la tensión superficial lo que se puede considerar una evidencia de la incorporación de

los complejos formados a la interfase aire/líquido. Estos resultados permiten asumir que para la mezcla estudiada la cac ocurre a concentraciones de tensioactivo en torno a 10^{-9} g/g. Por otro lado, en esta región se empieza a observar el carácter sinérgico de la interacción PDADMAC-CMTS en la reducción de la tensión superficial de la interfase, siendo los valores de tensión superficial encontrados para la mezcla inferiores a aquellos obtenidos para las disoluciones de tensioactivo.

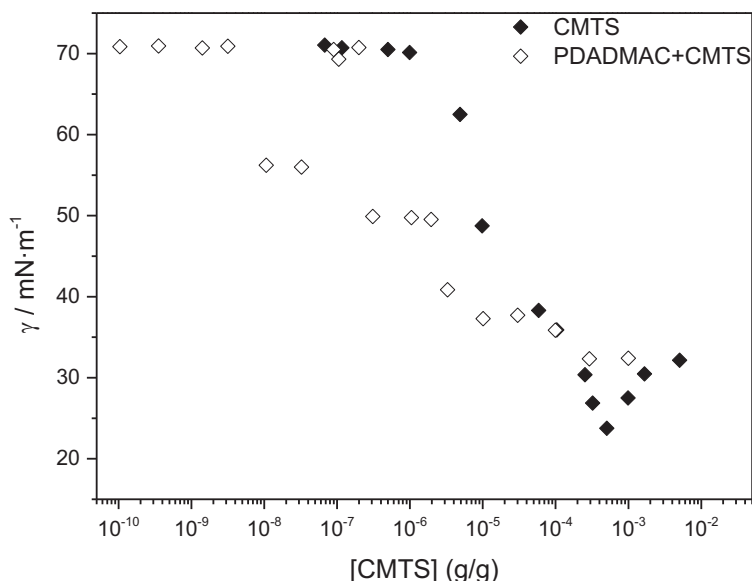


Figura 3. 40: Dependencia de la tensión superficial con la concentración de CMTS para la mezcla PDADMAC-CMTS con una concentración constante del polielectrolito y para el CMTS puro.

Al superar la fracción en masa de CMTS de 10^{-7} g/g (Z3) el potencial ζ alcanza su valor mínimo mientras que la tensión superficial aumenta drásticamente hasta el valor correspondiente al agua. Este comportamiento ya ha sido observado en la literatura para mezclas de polímero y tensioactivo de cargas opuestas^{17 54 16}. Este máximo en la tensión superficial en principio se ha explicado como una consecuencia de la inversión de carga al aumentar la concentración de tensioactivo. De este modo, los complejos se hacían más hidrofílicos por lo que son inactivos superficialmente y se redispersan en la disolución.⁶⁰ Más tarde, para varios sistemas polielectrolito-tensioactivo se ha observado que el aumento de la tensión superficial se debía a una disminución de la cantidad de tensioactivo en la disolución por la formación de complejos.^{54, 16}

Al continuar aumentando la concentración de CMTS, se entra en la cuarta zona (Z4), donde una nueva reducción de la tensión superficial es observada a medida que aumenta la concentración del tensioactivo, poniéndose de nuevo de manifiesto la sinergia en la disminución de la tensión superficial respecto al tensioactivo puro debido a la interacción entre el PDADMAC y el CMTS. Además aparecen dos mesetas que pueden asociarse a la micelización de las moléculas de tensioactivo alrededor de las cadenas poliméricas, lo que podría conducir a la formación de complejos con varias cadenas de

PDADMAC, justificándose de este modo el aumento de potencial ζ . La existencia de dos mesetas se podría asociar a la presencia de moléculas de tensioactivo de distinta hidrofobicidad. Para concentraciones de CMTS superiores a una fracción en masa de 10^{-4} g/g, emerge una nueva zona de comportamiento (Z5) donde la tensión superficial se mantiene constante con el aumento de la concentración de tensioactivo.

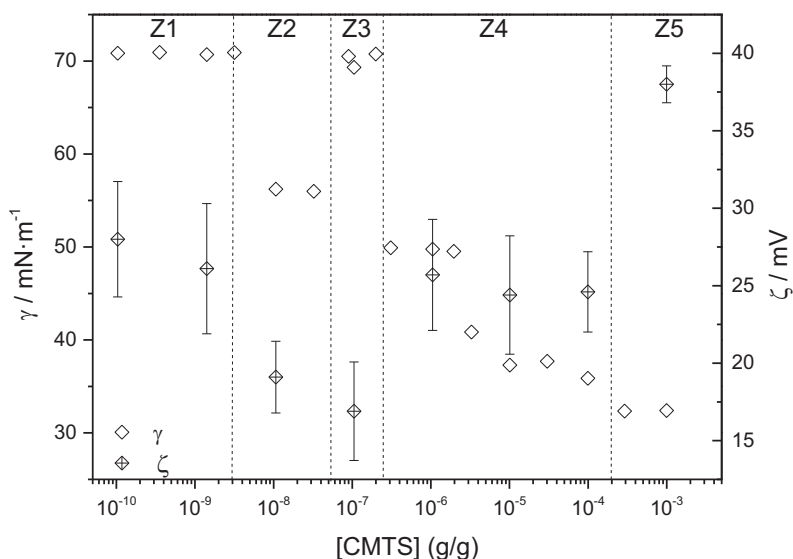


Figura 3. 41: Tensión superficial (eje izquierdo) y potencial ζ (eje derecho) en función de la concentración de CMTS para la mezcla PDADMAC-CMTS con una concentración fija del polielectrolito de 0.5% en masa.

Para profundizar en la caracterización de la adsorción del sistema PDADMAC-CMTS a la interfase aire/líquido se han realizado medidas de elipsometría de las películas obtenidas a distintas concentraciones de tensioactivo. Estos resultados se muestran en la Figura 3. 42.

La elipsometría muestra un aumento del espesor de la monocapa adsorbida en la interfase con el aumento de la concentración de CMTS hasta que el espesor alcanza su valor máximo para una concentración de tensioactivo correspondiente a una fracción en masa próxima a 10^{-7} g/g (Z3), disminuyendo el espesor una vez sobrepasada dicha concentración. Esta dependencia del espesor con de la concentración de CMTS se puede explicar considerando con la adsorción en la interfase de los complejos de gran tamaño que se ha observado en DLS, cuyas dimensiones son del mismo orden que el espesor de la monocapa adsorbida.³⁹ El crecimiento observado para el espesor (hasta alcanzar el valor máximo) podría explicarse considerando la adsorción de los agregados que presentan un mayor tamaño por el apantallamiento que sufren las cargas del polielectrolito por su asociación con el tensioactivo como evidencia de la reducción de los valores del potencial ζ (Figura 3. 37), lo que implica una reducción de la carga efectiva de los complejos. En estas condiciones de neutralización parcial de las cargas del polímero, se favorece la formación de agregados de gran tamaño que se transfieren a la interfase aire-líquido donde quedan atrapados irreversiblemente. El aumento de concentración de

CMTS lleva a capas más delgadas, de acuerdo con los complejos más pequeños y de mayor carga superficial, observándose así una transición de complejos de gran tamaño con conformación tipo globular a una conformación más extendida tipo varilla.

Comparando los resultados de elipsometría con los de tensión superficial (Figura 3. 41) se observa que el máximo de adsorción en la interfase coincide con el pico encontrado en la tensión superficial. Esto permite justificar el pico que presenta la tensión superficial como consecuencia de la formación de monocapas de gran espesor formadas por agregados aislados de grandes dimensiones conduciendo a la ruptura de la continuidad de la capa adsorbida. Este resultado contrasta con otros que aparecen en la literatura en los que el pico en la tensión superficial, donde los valores de la tensión superficial alcanzan valores próximos al agua pura, se debe a la precipitación de los complejos polímero-tensioactivo formados.⁵⁹ Sin embargo, en el caso del sistema PDADMAC-CMTS los complejos formados presentan actividad interfacial, como demuestra su adsorción en la interfase aire-líquido, este comportamiento puede ser consecuencia de la carga no neutra de los complejos, evidenciada de las medidas de potencial ζ .⁶¹ Como se ha explicado anteriormente, el comportamiento habitual es el de neutralización progresiva del polímero con la adición del tensioactivo seguida de una inversión de carga, de forma que en las proximidades del punto isoeléctrico los complejos precipitan, fenómeno asociado al pico de tensión superficial, y posteriormente con la inversión de carga se redisuelven volviendo a disminuir la tensión superficial con la concentración de tensioactivo. Puesto que en nuestro caso no alcanzamos esa neutralización, se puede relacionar la carga superficial de los complejos con su carácter tensioactivo.²⁹

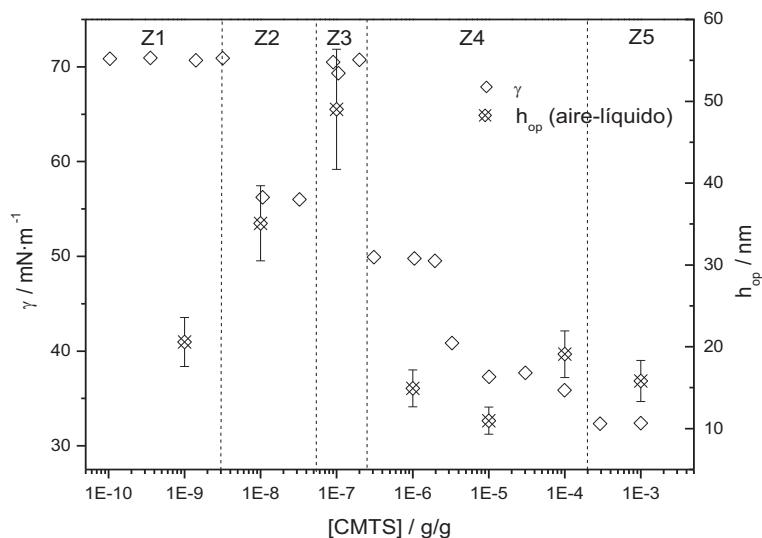


Figura 3. 42: Para mezclas de PDADMAC-CMTS con distintas concentraciones de tensioactivo y una concentración fija de PDADMAC: dependencia con la concentración de tensioactivo del espesor de las películas obtenido mediante elipsometría (eje derecho) y dependencia con la concentración de tensioactivo de la tensión superficial (eje izquierdo) para el sistema PDADMAC+CMTS dependiendo de la concentración de CMTS.

Para profundizar en el comportamiento de los complejos en la interfase aire-líquido, se han realizado imágenes mediante Microscopía de Ángulo Brewster, BAM, (Figura 3. 43) a distintas concentraciones de tensioactivo. Mediante esta técnica se puede caracterizar la morfología de la interfase debido a las diferencias de índice de refracción entre la interfase y las especies adsorbidas a ella. De este modo la presencia de texturas brillantes sobre un fondo negro (agua) son indicativas de la adsorción de material a la interfase.

Las imágenes de BAM permiten observar que en las regiones Z1 (Figura 3. 43.a) y Z3 (Figura 3. 43.c) sobre la interfase se han depositado algunos agregados distribuidos de manera inhomogénea. Por otro lado, en las regiones Z2 (Figura 3. 43.b) y Z4 (Figura 3. 43.d) las morfologías encontradas en la interfase son más homogéneas. Estas imágenes de BAM confirman el escenario planteado donde los agregados de gran tamaño y baja actividad superficial rompen la continuidad de la capa interfacial provocando un aumento en la tensión superficial y el espesor de la capa.

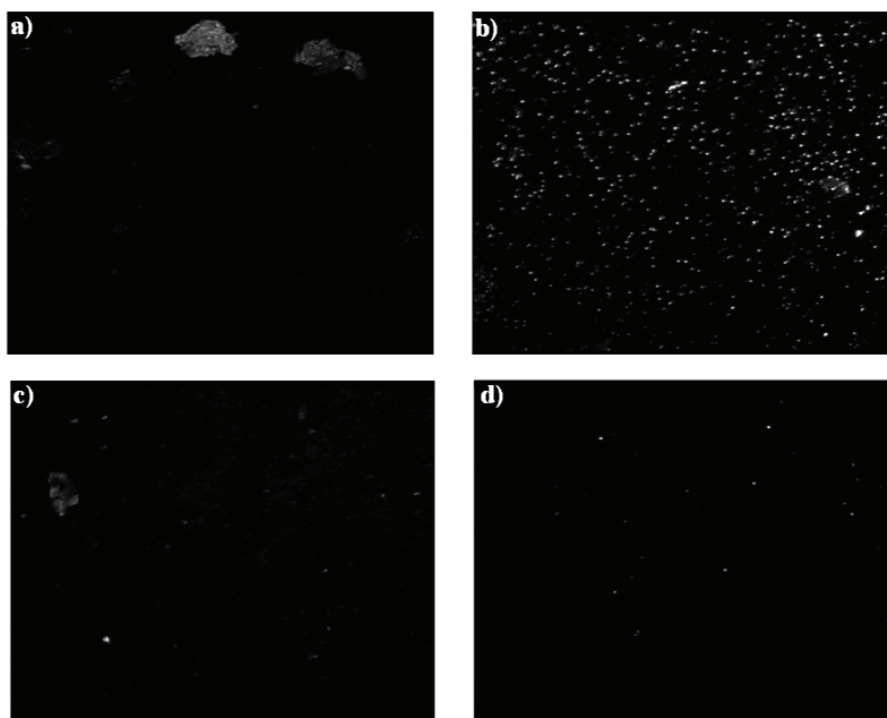


Figura 3. 43: Imágenes de BAM de las capas adsorbidas en la interfase aire/líquido a distintas fracciones en masa de CMTS: a) 10^{-9} g/g, b) 10^{-8} g/g, c) 10^{-7} g/g y d) 10^{-6} g/g.

3.4.3. Adsorción sobre superficies sólidas cargadas

La adsorción sobre superficies sólidas cargadas de los complejos PDADMAC-CMTS se ha estudiado como ya se realizó en las *Secciones* anteriores para los otros sistemas estudiados, mediante

elipsometría y microbalanza de cristal de cuarzo (D-QCM), lo que ha permitido obtener los espesores ópticos y acústicos para las capas obtenidas. Estos resultados se recogen en la Figura 3. 44 donde se observa una disminución del espesor con el aumento de la concentración de CMTS hasta alcanzar un mínimo para fracciones en masa de CMTS en torno a 10^{-7} g/g. Este comportamiento se puede relacionar con la reducción de carga efectiva de los complejos observada en esa región, siendo una barrera para la adsorción de los complejos en la superficie sólida. Además, el mínimo encontrado en el espesor se puede relacionar con la ausencia de precipitación de las partículas formadas en disolución, dado que la adsorción sobre superficies sólidas queda muy determinada por el comportamiento en disolución de los complejos.⁶²

Una vez sobrepasada la fracción en masa anteriormente citada, el espesor aumenta con el aumento de la concentración de CMTS. Este comportamiento se puede asociar al aumento de la densidad de carga de los complejos que favorece su adsorción en la superficie del sustrato cargado negativamente.

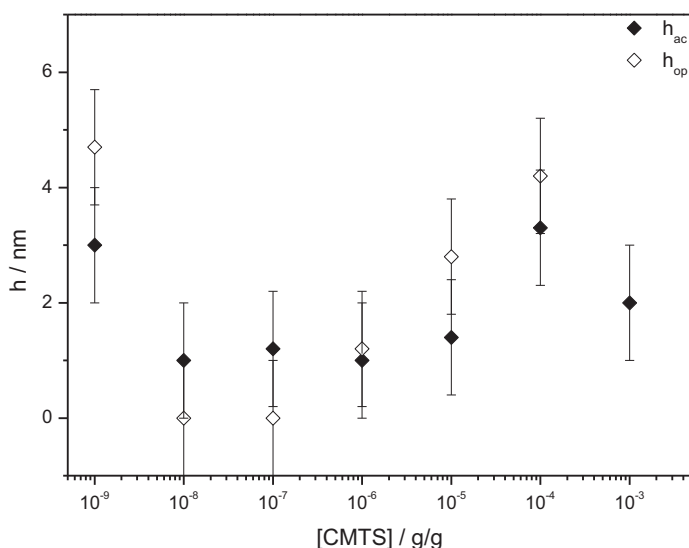


Figura 3. 44: Dependencia con la concentración de CMTS del espesor de la monocapa adsorbida en la interfase sólido-líquido mediante elipsometría (espesor óptico) y D-QCM (espesor acústico) para mezclas PDADMAC-CMTS con una concentración fija del polímero de 0.5% en masa.

El comportamiento encontrado para la mezcla PDADMAC-CMTS difiere sustancialmente del comportamiento típico encontrado para la adsorción sobre superficies sólidas de mezclas polímero-tensioactivo, donde la cantidad de materia adsorbida aumenta con la concentración de tensioactivo hasta alcanzar un máximo para las concentraciones inmediatamente inferiores a la concentración de tensioactivo crítica para la que se observa la precipitación.^{63, 48} Las diferencias en el comportamiento encontradas para el sistema estudiado en esta Sección podrían asociarse a la ausencia de precipitación o al protocolo de preparación utilizado que lleva al sistema a un estado en el que los complejos presentan cierta carga en todo el intervalo de concentraciones de CMTS estudiado, lo que estabiliza los complejos

en disolución reduciendo su adsorción sobre superficies sólidas. En este punto es importante indicar que el protocolo usado para la preparación de las disoluciones de la mezcla PDADMAC-CMTS es análogo al usado en el estudio de los sistemas analizados en las *Secciones* precedentes.

Los experimentos de D-QCM combinados con los de elipsometría permiten obtener información sobre la cantidad de agua contenida en la capa adsorbida de un modo análogo al discutido para los sistemas PDADMAC con LESS y CB. Sin embargo, las similitudes entre los espesores ópticos y acústicos hacen difícil tener una estimación realista de este contenido en agua. Esta similitud entre los espesores podrían tener dos orígenes diferentes: (1) las películas formadas tienen una baja hidratación, o (2) los espesores obtenidos mediante el análisis de los datos de D-QCM carecen de fiabilidad como consecuencia de una probable inhomogeneidad de las capas adsorbidas. Sobre este problema se volverá más adelante en el desarrollo de esta *Sección*.

Es interesante comparar los espesores ópticos de las capas adsorbidas sobre las superficies sólidas con el espesor de las capas obtenidas para la adsorción de los complejos en la interfase líquido/aire mediante elipsometría como se muestra en la Figura 3. 45. Estos resultados parecen confirmar que el máximo de adsorción observado para fracciones en masa de CMTS en torno a 10^{-7} g/g se debe al atrapamiento irreversible de los complejos de gran tamaño en la interfase aire-líquido, como se había propuesto anteriormente. Esto es consistente con que la tendencia de aumento y posterior decrecimiento del espesor óptico de la capa adsorbida en la interfase aire/líquido sea inverso al descenso hasta alcanzar un mínimo (para la fracción en masa de CMTS de 10^{-7} g/g) y posterior crecimiento del espesor de las monocapas adsorbidas sobre superficies sólidas.

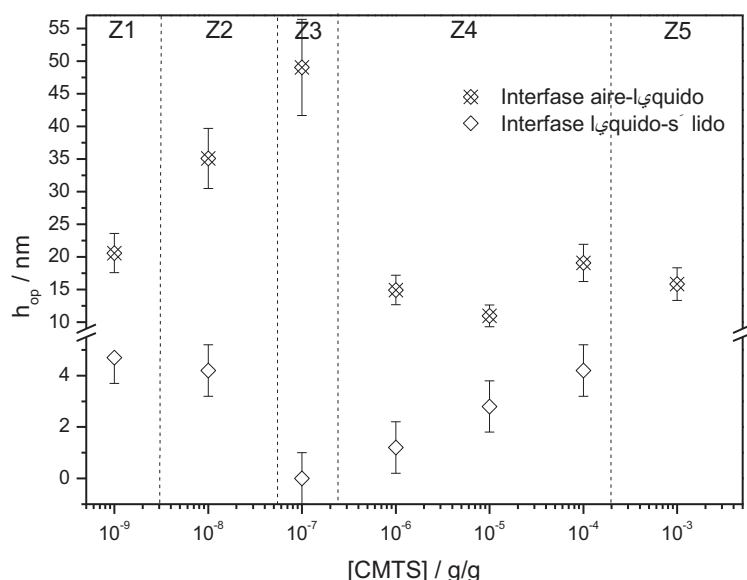


Figura 3. 45: Espesor óptico, obtenido mediante elipsometría, para el sistema PDADMAC-CMTS, en función de la concentración de CMTS para las monocapas adsorbidas tanto sobre superficies sólidas como en la interfase líquido/aire.

De los experimentos de D-QCM, además del espesor de la monocapa adsorbida, se puede obtener información relacionada con las propiedades viscoelásticas de dicha monocapa. La Figura 3. 46 muestra los valores de las componentes real e imaginaria del módulo de cizalla, G' y G'' , respectivamente para las películas del sistema estudiado. Los resultados muestran para todo el intervalo de concentraciones estudiado G' y G'' son del mismo orden, lo que sugiere un comportamiento tipo gel de la capa adsorbida.

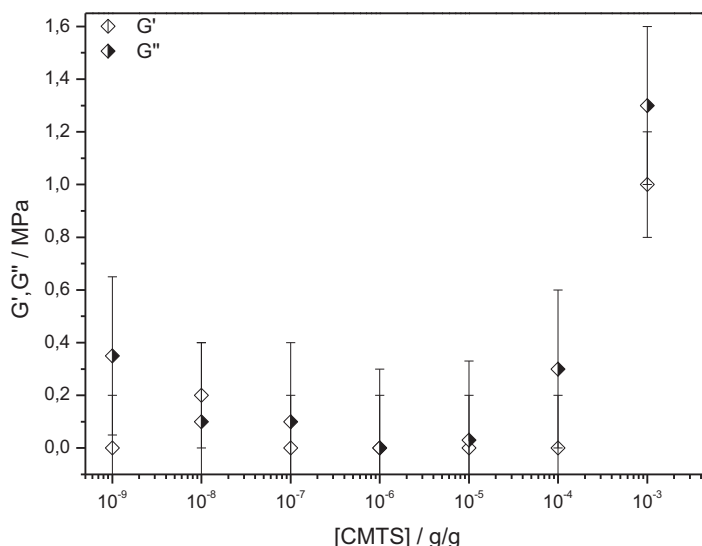


Figura 3. 46: G' y G'' en función de la concentración de CMTS para el sistema PDADMAC-CMTS.

Volviendo a los datos relativos a la adsorción de los complejos sobre la superficie sólida, se puede observar que a diferencia de los sistemas estudiados en las Secciones anteriores donde $h_{op} < h_{ac}$ en todo el intervalo de concentraciones, el comportamiento opuesto es encontrado para el sistema PDADMAC-CMTS. Esta aparente contradicción podría estar relacionada con una posible inhomogeneidad de las capas adsorbidas.⁶⁴⁻⁶⁷ Para clarificar este punto se realizaron estudios de la morfología de las capas mediante AFM. Algunas de las imágenes obtenidas para las capas formadas por los complejos PDADMAC-CMTS se muestran en la Figura 3. . En los experimentos de AFM, las imágenes han sido realizadas en la interfase sólido/aire. Esto implica que una vez depositada la monocapa sobre un sustrato de manera similar al hecho para las otras técnicas es necesario realizar un secado de la película bajo una corriente de nitrógeno. Por tanto, la morfología observada en estos experimentos puede no ser la misma que la que presentan las monocapas en medio acuoso como consecuencia de posibles modificaciones inducidas por el proceso de secado.

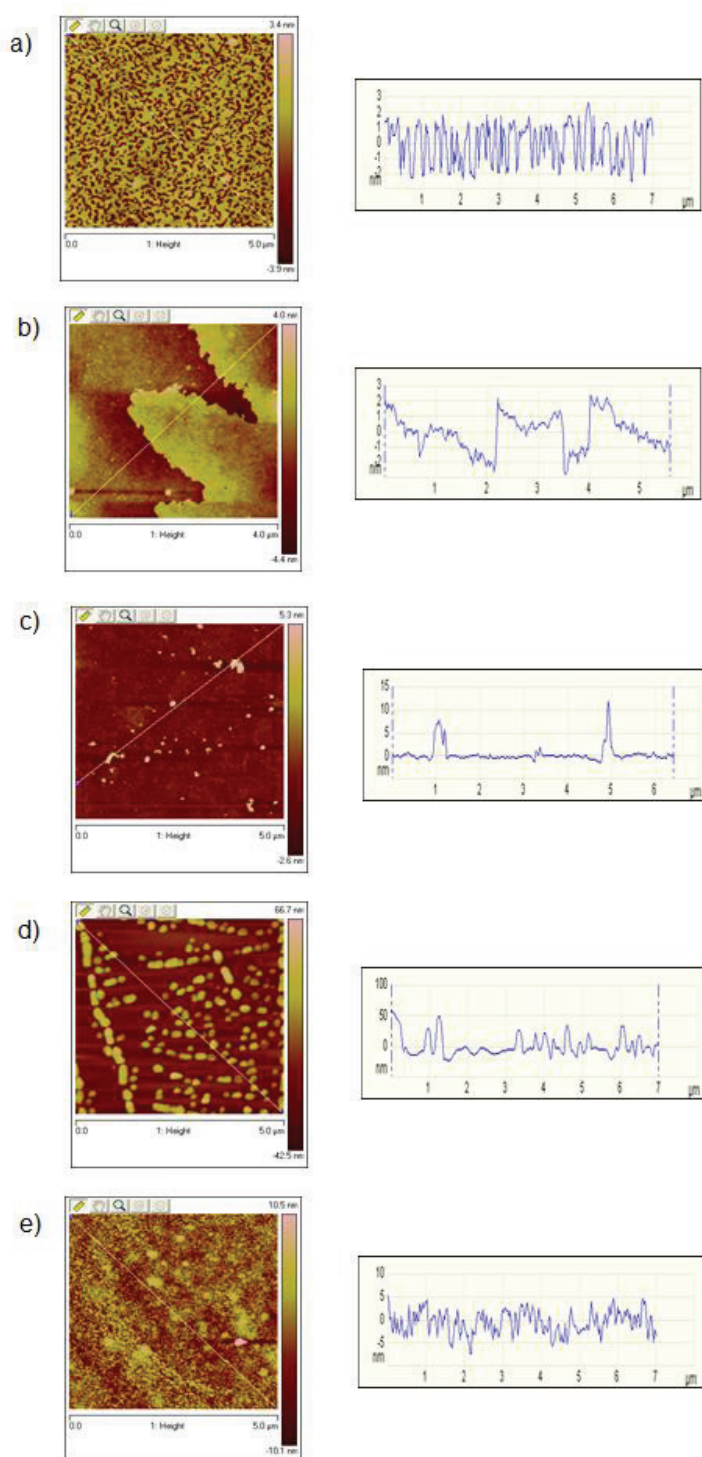


Figura 3. 47: Imágenes de AFM obtenidas en modo Tapping para muestras PDADMAC-CMTS con diferentes fracciones en masa de CMTS: a) 10^{-3} g/g, b) 10^{-4} g/g, c) 10^{-6} g/g, d) 10^{-7} g/g y e) 10^{-8} g/g.

El estudio realizado mediante AFM pone de manifiesto que la adsorción de los complejos da lugar a películas relativamente no homogéneas especialmente en las concentraciones cercanas a la fracción en masa de CMTS 10^{-7} g/g, concentración para la cual se observaba un mínimo en la cantidad de materia adsorbida sobre la superficie sólida. En esa región aparecen agregados con distinto grado de dispersión sobre la superficie, donde los agregados pequeños cubren una pequeña superficie para concentraciones de 10^{-7} g/g y 10^{-6} g/g. Para concentraciones de CMTS mayores y menores las películas son más homogéneas, desapareciendo los agregados globulares. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en elipsometría para los que se aumentaba el espesor de la capa adsorbida al alejarse de las fracciones en masa de CMTS de 10^{-7} g/g. Al aumentar la cantidad de material adsorbido, la monocapa se va haciendo más homogénea confirmando la formación de agregados supramoleculares más aplastados.

Por otro lado, la falta de homogeneidad de las películas imposibilita utilizar los datos experimentales obtenidos mediante QCM para obtener el espesor o las propiedades mecánicas de las monocapas adsorbidas de forma adecuada.^{66, 68, 69} Sin embargo, el análisis cualitativo de los cambios de frecuencia y disipación, obtenidos directamente en los experimentos de D-QCM, presentan una gran utilidad para profundizar en la formación de las capas. La Figura 3. 48 muestra los cambios en la frecuencia de resonancia normalizada por el número de armónico ($-\Delta f/v$) para todo el intervalo de concentraciones de tensioactivo estudiado.

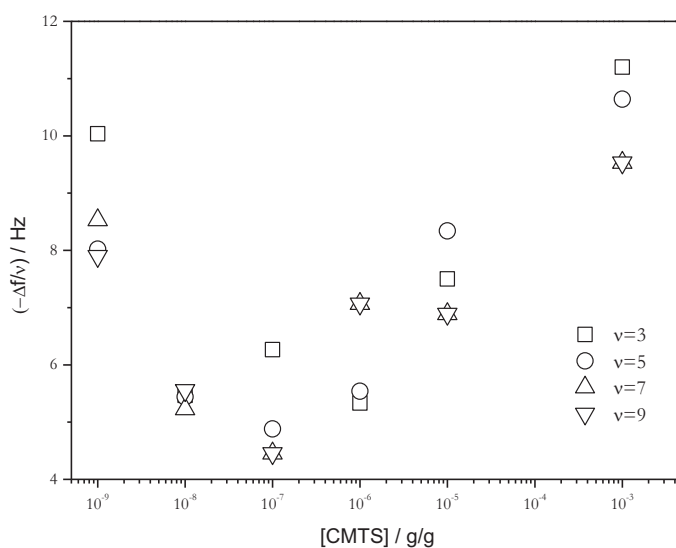


Figura 3. 48: Resultados experimentales para los armónicos 3, 5, 7 y 6 del cambio de la frecuencia de resonancia normalizada por el número de armónico ($-\Delta f/v$) dependiendo de la concentración de CMTS para las mezclas PDADMAC-CMTS.

De forma simplificada se pueden asociar el cambio en la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo con la masa adsorbida sobre él de forma que cuanto mayor es el valor absoluto de ($-\Delta f/v$) mayor

es la cantidad de material que contiene la monocapa adsorbida.⁷⁰ Considerando esto, los resultados mostrados en la Figura 3. 48 concuerdan de manera cualitativa con los espesores acústicos mostrados en la Figura 3. 44.

Adicionalmente del cambio en la frecuencia de resonancia de los distintos armónicos, se puede obtener información cualitativa de la respuesta reológica de las películas. Cuando los cambios en las frecuencias obtenidos para los distintos armónicos describen la curva maestra, se puede considerar que la monocapa adsorbida es de naturaleza rígida. La Figura 3. 49 muestra los cambios en el factor de disipación del tercer armónico en función de la frecuencia normalizada del mismo armónico. Este tipo de graficas aporta información relacionada con la energía disipada por la película durante la oscilación en función de la densidad de material adsorbido. El aumento en el factor de disipación indica que en la formación de la monocapa el factor entrópico es reducido, dando lugar a monocapas ordenadas.^{71 72}

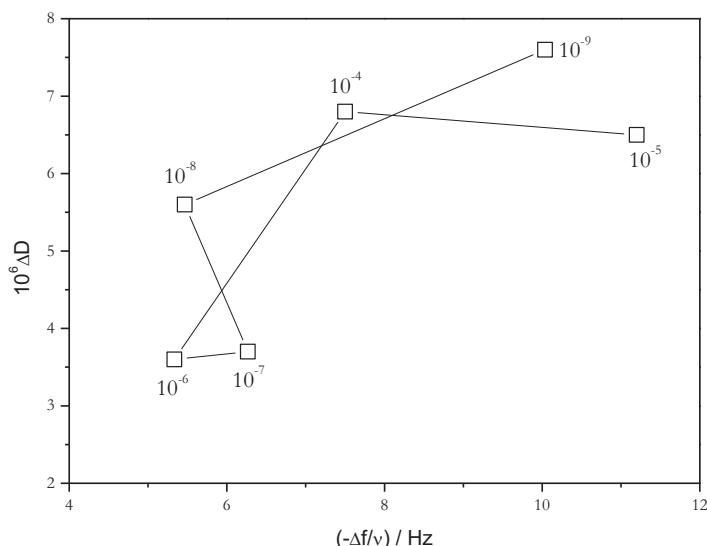


Figura 3. 49: Para las distintas concentraciones de CMTS (indicadas en el interior de la gráfica para cada valor) estudiadas para el sistema PDADMAC-CMTS. Cambios en el factor de disipación para el tercer armónico en función del cambio de frecuencia normalizada para el mismo armónico obtenido de los experimentos de D-QCM.

Los resultados mostrados en la Figura 3. 49 ponen de manifiesto que para fracciones en masa de CMTS entre 10^{-7} g/g y 10^{-6} g/g, la adsorción está dominada por los factores entrópicos como muestran los bajos valores encontrados para los cambios del factor de disipación esto permitiría suponer que las películas formadas presentan una baja homogeneidad. Al aumentar la concentración de CMTS, el factor de disipación aumenta. Esto se podría justificar considerando la reducción de los factores entrópicos asociados a la formación de las monocapas, haciendo esperable la formación de monocapas más homogéneas. Las imágenes de AFM confirman la mayor inhomogeneidad de las películas adsorbidas para las fracciones en masa de 10^{-7} g/g y 10^{-6} g/g como se había previsto anteriormente teniendo en

cuenta la importancia de los factores entrópicos sugerida por los cambios observados en el factor de disipación.

3.5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente *Capítulo* se ha estudiado el comportamiento de sistemas polímero-tensioactivo de cargas opuestas. Puesto que el polímero presenta carga positiva, con la adición de tensioactivo sería esperable observar en los resultados de potencial ζ un efecto de sobrecompensación. Este efecto consistiría en una neutralización progresiva de la carga del polímero hasta alcanzar una concentración de tensioactivo para la que se producirían complejos neutros y una mayor adición de tensioactivo daría lugar a una inversión de carga. Sin embargo, este efecto no se produce para ninguna de las mezclas PDADMAC-tensioactivo estudiadas a lo largo de este *Capítulo*. La situación encontrada es muy diferente, llegándose a encontrar para las concentraciones más altas de tensioactivo (excepto para el sistema PDADMAC-CB) incluso valores de potencial ζ mayores que los correspondientes al polímero puro atribuidos al aumento de cadenas poliméricas en el complejo, produciendo un fenómeno análogo a una supercompensación de carga, es decir, la carga final de los complejos es mayor que la correspondiente al polímero puro.

El diámetro hidrodinámico de las cadenas del polielectrolito puro está en torno a 2.5nm según los resultados de DLS. Al combinar el polímero con los tensioactivos en todos los sistemas estudiados se forman dos distribuciones de tamaño diferenciables. La primera distribución de tamaño centrada entre 4 y 10 nm (según el tensioactivo) y se asocia a cadenas de polímero sin agregar o pequeños complejos formados por un número reducido de cadenas. Esta distribución no se desplaza a diámetros hidrodinámicos mayores o menores al modificar la concentración de tensioactivo. La segunda distribución de tamaños corresponde a los complejos PDADMAC-tensioactivo formados por la interacción de las micelas de tensioactivo sobre las cadenas poliméricas actuando dichas micelas como puentes entre distintas cadenas. El diámetro hidrodinámico en el que se centra esta distribución varía según el tensioactivo estudiado. Además, el tamaño de estos agregados de mayor tamaño también presenta una dependencia con la concentración de tensioactivo más o menos acusada en función del tensioactivo. Estos complejos pueden presentar un diámetro hidrodinámico que varía desde 20 hasta 90 nm. Además en los sistemas en los que el LESS está implicado, a altas concentraciones de tensioactivo aparece una contribución correspondiente a complejos de diámetros hidrodinámicos de 400-500 nm, lo que podría ser indicativo de la proximidad de la región de precipitación.

Para los sistemas PDADMAC-tensioactivo se ha estudiado la adsorción de los complejos a la interfase aire/agua obteniéndose curvas de tensión superficial en las que se observa un efecto sinérgico en la reducción de la tensión superficial. De este modo las mezclas polímero-tensioactivo presentan una mayor capacidad para reducir la tensión superficial que la del tensioactivo puesto que los complejos formados son altamente hidrofóbicos. Hay que comentar que el PDADMAC no presenta actividad interfacial en la concentración de trabajo. Por otro lado, cabe destacar que para todos los sistemas estudiados en éste *Capítulo* excepto para PDADMAC-LESS se ha encontrado un pico en la curva de tensión superficial. Para profundizar en este aspecto, En el sistema PDADMAC-CMTS se ha completado el estudio de la interfase aire/líquido con experimentos de elipsometría y BAM donde se ha observado que para la concentración a la que tiene lugar el máximo de tensión superficial la capa

adsorbida muestra su espesor máximo lo que implicaría un gran carácter tensioactivo de los agregados. Sin embargo esta capa no es continua, sino que se encuentra en forma de *islas* lo que justifica el valor obtenido en la tensión superficial, próxima al del agua, en estas concentraciones de tensioactivo.

Respecto a la adsorción de los agregados sobre superficies sólidas, para las mezclas binarias y ternaria que contienen LESS y CB se observa el comportamiento habitual en este tipo de sistemas en el que se da un importante aumento en la adsorción para concentraciones altas de tensioactivo en las proximidades de la región de separación de fases, pudiéndose llegar a espesores acústicos de 40nm en el caso del sistema PDADMAC-(LESS+CB). Estas capas adsorbidas en general presentan unos altos niveles de hidratación. Los resultados de D-QCM reflejan un comportamiento tipo gel para las capas adsorbidas en estos sistemas.

El caso del sistema PDADMAC-CMTS presenta un comportamiento distinto y no encontrado anteriormente en la literatura. Para este sistema no se encuentran concentraciones a las que el espesor de la capa adsorbida aumente de forma importante. Hay que destacar la presencia de un mínimo de adsorción en la concentración de tensioactivo para la que encontramos una mayor cantidad de material adsorbido en la interfase aire/líquido.

3.6. BIBLIOGRAFÍA

1. Llamas, S.; Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Cazeneuve, C.; Rubio, R. G.; Luengo, G. S., Adsorption of polyelectrolytes and polyelectrolytes-surfactant mixtures at surfaces: a physico-chemical approach to a cosmetic challenge. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, doi: 10.1016/j.cis.2014.05.007.
2. Goddard, E. D.; Ananthapadmanabhan, K. P., *Application of Polymer-Surfactant Systems*. Marcel Dekker: New York-USA, 1998.
3. Goddard, E. D., Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial Aspects. *J. Colloid Interf. Sci.* **2002**, 256, 228.
4. Claesson, P. M.; Fielden, M. L.; Dedinaite, A.; Brown, W.; Fundin, J., Interactions between a 30% Charged Polyelectrolyte and an Anionic Surfactant in Bulk and at a Solid-Liquid Interface. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1270.
5. Marques, E. F.; Regev, O.; Khan, A.; da Graça Miguel, M.; Lindman, B., Interactions between Catanionic Vesicles and Oppositely Charged Polyelectrolytes: Phase Behavior and Phase Structure. *Macromolecules* **1999**, 32, 6626.
6. Bain, C. D.; Claesson, P. M.; Langevin, D.; Meszaros, R.; Nylander, T.; Stubenrauch, C.; Titmuss, S.; von Klitzing, R., Complexes of surfactants with oppositely charged polymers at surfaces and in bulk. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, 155, 32.
7. Goddard, E. D.; Gruber, J. V., *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*. Marcel Dekker, Inc.: Basilea, 1999.
8. Morgan, S. E.; Havelka, K. O.; Lochhead, R. Y., *Cosmetic Nanotechnology. Polymers and Colloids in Cosmetics*. Oxford University Press: Oxford, 2007.
9. Guzmán, E.; Ritacco, H.; Rubio, J. E. F.; Rubio, R. G.; Ortega, F., Salt-induced changes in the growth of polyelectrolyte layers of poly(diallyldimethylammoniumchloride) and poly(4-styrene sulfonate of sodium). *Soft Matter* **2009**, 5, 2130.

10. Guzmán, E.; Ritacco, H.; Ortega, F.; Svitova, T.; Radke, C. J.; Rubio, R. G., Adsorption Kinetics and Mechanical Properties of Ultrathin Polyelectrolyte Multilayers: Liquid-Supported versus Solid-Supported Films. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 7128.
11. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Luengo, G. S.; Rubio, R. G., Effect of the molecular structure on the adsorption of conditioning polyelectrolytes on solid substrates. *Colloids Surf. A* **2011**, 375, 209.
12. Guzmán, E.; Ritacco, H.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Evidence of the influence of adsorption kinetics on the internal reorganization of polyelectrolyte multilayers. *Colloids Surf. A* **2011**, 384, 274.
13. Guzmán, E.; Ritacco, H. A.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Growth of Polyelectrolyte Layers Formed by Poly(4-styrenesulfonate sodium salt) and Two Different Polycations: New Insights from Study of Adsorption Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 15474.
14. von Klitzing, R.; Kolaric, B.; Jaeger, W.; Brandt, A., Structuring of poly(DADMAC) chains in aqueous media: a comparison between bulk and free-standing film measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1907.
15. Vaccaro, A.; Hierrezuelo, J.; Skarba, M.; Galletto, P.; Kleimann, Jr.; Borkovec, M., Structure of an Adsorbed Polyelectrolyte Monolayer on Oppositely Charged Colloidal Particles. *Langmuir* **2009**, 25, 4864.
16. Campbell, R. A.; Angus-Smyth, A.; Arteta, M. Y.; Tonigold, K.; Nylander, T.; Varga, I., New Perspective on the Cliff Edge Peak in the Surface Tension of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Mixtures. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3021.
17. Campbell, R. A.; Arteta, M. Y.; Angus-Smyth, A.; Nylander, T.; Varga, I., Effects of Bulk Colloidal Stability on Adsorption Layers of Poly(diallyldimethylammonium Chloride)/Sodium Dodecyl Sulfate at the Air/Water Interface Studied by Neutron Reflectometry. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 15202–15213.
18. Campbell, R. A.; Arteta, M. Y.; Angus-Smyth, A.; Nylander, T.; Varga, I., Multilayers at Interfaces of an Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant System Resulting from the Transport of Bulk Aggregates under Gravity. *J. Phys. Chem B* **2012**, 116, 7981.
19. Newcombe, G.; Dixon, D., *Interface Science in Drinking Water Treatment: Theory and Applications*. Academic Press: Londres, 2006.
20. Foti, C.; Bonamonte, D.; Mascolo, G.; Corcelli, A.; Lobasso, S.; Rigano, L.; Angelini, G., The role of 3-dimethylaminopropylamine and amidoamine in contact allergy to cocamidopropylbetaine. *Contact Dermatitis* **2003**, 48, 194.
21. Rieger, M. M.; Rhein, L. D., *Surfactants in Cosmetics*. Marcel Dekker: New York, 1997.
22. El-Sharkawy, G. F., Awareness of Sodium Lauryl Sulfate & Sodium Laureth Sulfate Health Hazards among Users. *J. Am. Sci.* **2011**, 7, 535.
23. Ash, M.; Ash, I., *Handbook of Green Chemicals*. Synapse Information Resource Inc.: New York, 2004.
24. Piculell, L.; Lindman, B., Association and Segregation in Aqueous Polymer/Polymer, Polymer/Surfactant, and Surfactant/Surfactant Mixtures: Similarities and Differences. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, 41, 149.
25. Balomenou, I.; Bokias, G., Water-Soluble Complexes between Cationic Surfactants and Comb-Type Copolymers Consisting of an Anionic Backbone and Hydrophilic Nonionic Poly(N,N-dimethylacrylamide) Side Chains. *Langmuir* **2005**, 21, 9038.
26. Nguyen, T. T.; Grosberg, A. Y.; Shklovskii, B. I., Macroions in Salty Water with Multivalent Ions: Giant Inversion of Charge. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 1568-1571.
27. Diehl, A.; Levin, Y., Colloidal charge reversal: Dependence on the ionic size and the electrolyte concentration. *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 124506.
28. Nizri, G.; Magdassi, S.; Schmidt, J.; Cohen, Y.; Talmon, Y., Microstructural Characterization of Micro- and Nanoparticles Formed by Polymer-Surfactant Interactions. *Langmuir* **2004**, 20, 4380.
29. Trabelsi, S.; Raspaud, E.; Langevin, D., Aggregate formation in aqueous solutions of carboxymethylcellulose and cationic surfactants. *Langmuir* **2007**, 23, 10053.

30. Sharipova, A.; Aidarova, S.; Cernoch, P.; Miller, R., Effect of surfactant hydrophobicity on the interfacial properties of polyallylamine hydrochloride/sodium alkylsulphate at water/hexane interface. *Colloids Surf. A* **2013**, 438–441.
31. Štěpánek, M.; Škvarla, J.; Uchman, M.; Procházka, K.; Angelov, B.; Kováčik, L.; Garamus, V. M.; Mantzaridis, C.; Pispas, S., Wormlike core-shell nanoparticles formed by co-assembly of double hydrophilic block polyelectrolyte with oppositely charged fluorosurfactant. *Soft Matter* **2012**, 8, 9412.
32. Trabelsi, S.; Albouy, P. A.; Imperor, M.; Langevin, D., -Ray diffraction study of the structure of carboxyMC-surfactant complexes. *Chemphyschem* **2003**, 8, 2379.
33. Asnacios, A.; Langevin, D.; Argillier, J. F., Mixed monolayers of cationic surfactants and anionic polymers at the air-water interface: Surface tension and ellipsometry studies. *Eur. Phys. J. B* **1998**, 5, 905.
34. Noskov, B. A.; Loglio, G.; Lin, S.-Y.; Miller, R., Dynamic surface elasticity of polyelectrolyte/surfactant adsorption films at the air/water interface: Dodecyltrimethylammonium bromide and copolymer of sodium 2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonate with N-isopropylacrylamide. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 301, 386.
35. Noskov, B. A.; Loglio, G.; Miller, R., Dilational surface visco-elasticity of polyelectrolyte/surfactant solutions: Formation of heterogeneous adsorption layers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, 168, 179.
36. Rio, E.; Drenckhan, W.; Salonen, A.; Langevin, D., Unusually stable liquid foams. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 205, 74.
37. Noskov, B. A.; Grigoriev, D. O.; Lin, S.-Y.; Loglio, G.; Miller, R., Dynamic Surface Properties of Polyelectrolyte/Surfactant Adsorption Films at the Air/Water Interface: Poly(diallyldimethylammonium chloride) and Sodium Dodecylsulfate. *Langmuir* **2007**, 23, 9641.
38. Fainerman, V. B.; Lylyk, S. V.; Aksenenko, E. V.; Petkov, J. T.; Yorke, J.; Miller, R., Surface tension isotherms, adsorption dynamics and dilational visco-elasticity of sodium dodecyl sulphate solutions. *Colloids Surf. A* **2010**, 354, 8.
39. Bain, C. D.; Claesson, P. M.; Langevin, D.; Meszaros, R.; Nylander, T.; Stubenrauch, C.; Titmuss, S.; von Klitzing, R., Complexes of surfactants with oppositely charged polymers at surfaces and in bulk. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, 155, 32.
40. Vörös, J., The Density and Refractive Index of Adsorbing Protein Layers. *Biophys. J.* **2004**, 87, 553.
41. Terada, E.; Samoshina, Y.; Lindma, T. N. B., Adsorption of Cationic Cellulose Derivatives/Anionic Surfactant Complexes onto Solid Surfaces. I. Silica Surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, 1753.
42. Guzmán, E.; Ortega, F.; Prolongo, M. G.; Starov, V. M.; Rubio, R. G., Influence of the molecular architecture on the adsorption onto solid surfaces: comb-like polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 16416.
43. Llamas, S.; Mendoza, A. J.; Guzman, E.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Salt effects on the air/solution interfacial properties of PEO-containing copolymers: Equilibrium, adsorption kinetics and surface rheological behavior. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 400, 49.
44. Plunkett, M. A.; Wang, Z.; Rutland, M. W.; Johannsmann, D., Adsorption of pNIPAM Layers on Hydrophobic Gold Surfaces, Measured in Situ by QCM and SPR. *Langmuir* **2003**, 19, 6837.
45. Raposo, M.; Pontes, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, O. N., Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films *Macromolecules* **1997**, 30, 6095.
46. Avrami, M., Kinetics of Phase Change. I. General Theory. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103.
47. Guzmán, E.; Ortega, F.; Prolongo, M. G.; Rubio, M. A.; Rubio, R. G., On the Way to Functional Coatings: Polyelectrolyte Multilayers. *J. Mat. Sci. Eng. U.S.A.* **2010**, 4, (10), 1.
48. Terada, E.; Samoshina, Y.; Nylander, T.; Lindman, B., Adsorption of Cationic Cellulose Derivative/Anionic Surfactant Complexes onto Solid Surfaces. II. Hydrophobized Silica Surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, 6692.
49. Goddard, E. D.; Hannah, R. B., Polymer/Surfactant Interactions. *J. Am. Oil Chemists Soc.* **1977**, 54, 561.

50. Guzmán, E.; San Miguel, V.; Peinado, C.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Polyelectrolyte Multilayers Containing Triblock Copolymers of Different Charge Ratio. *Langmuir* **2010**, *26*, 11494.
51. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Cazeneuve, C.; Luengo, G. S.; Rubio, R. G., Adsorption of Conditioning Polymers on Solid Substrates with Different Charge Density. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2011**, *3*, 3181.
52. Fainerman, V. B.; Mobius, D.; Miller, R., *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*. Elsevier: Amsterdam, 2001.
53. Penfold, J.; Staples, E.; Tucker, I.; Creeth, A.; Hines, J.; Thompson, L.; Cummins, P.; Thomas, R. K.; Warren, N., The composition of mixed surfactants and cationic polymer/surfactant mixtures adsorbed at the air-water interface. *Colloids Surf. A* **1997**, *128*, 107.
54. Staples, E.; Tucker, I.; Penfold, J.; Warren, N.; Thomas, R. K.; Taylor, D. J. F., Organization of Polymer–Surfactant Mixtures at the Air–Water Interface: Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(dimethyldiallylammonium chloride). *Langmuir* **2002**, *18*, 5147.
55. Asnacios, A.; Klitzing, R.; Langevin, D., Mixed monolayers of polyelectrolytes and surfactants at the air–water interface. *Colloids Surf. A* **2000**, *167*, 189.
56. Regismond, S. T. A.; Winnik, F. M.; Goddard, E. D., Surface viscoelasticity in mixed polycation anionic surfactant systems studied by a simple test. *Colloids Surf. A* **1996**, *119*, 221.
57. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons: Chichester, 2002.
58. Meszaros, R., The thermodynamic stability of the mixtures of hyperbranched poly(ethyleneimine) and sodium dodecyl sulfate at low surfactant-to-polyelectrolyte ratios. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *338*, 444-449.
59. Campbell, R. A.; Arteta, M. Y.; Angus-Smyth, A.; Nylander, T.; Noskov, B. A.; Varga, I., Direct Impact of Non-Equilibrium Aggregates on the Structure and Morphology of Pdadmac/SDS Layers at the Air/Water Interface. *Langmuir* **2014**, *30*, 8664.
60. Goddard, E. D., Polymer-Surfactant Interaction Part II. Polymer and Surfactant of Opposite Charge. *Colloids Surf.* **1986**, *19*, 301.
61. Tonigold, K.; Varga, I.; Nylander, T.; Campbell, R. A., Effects of Aggregates on Mixed Adsorption Layers of Poly(ethylene imine) and Sodium Dodecyl Sulfate at the Air/Liquid Interface. *Langmuir* **2009**, *25*, 4036-4046.
62. Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B., Formation of polyelectrolyte–surfactant complexes on surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123–126*, 105.
63. Terada, E.; Samoshina, Y.; Nylander, T.; Lindma, B., Adsorption of Cationic Cellulose Derivatives/Anionic Surfactant Complexes onto Solid Surfaces. I. Silica Surfaces. *Langmuir* **2004**, *20*, 1753.
64. Johannsmann, D., Viscoelastic, mechanical, and dielectric measurements on complex samples with the quartz crystal microbalance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4653.
65. Johannsmann, D.; Reviakine, I.; Rojas, E.; Gallego, M., Effect of sample heterogeneity on the interpretation of QCM(-D) data: comparison of combined quartz crystal microbalance/atomic force microscopy measurements with finite element method modeling. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8891.
66. Tellechea, E.; Johannsmann, D.; Steinmetz, N. F.; Richter, R. P.; Reviakine, I., Model-independent analysis of QCM data on colloidal particle adsorption. *Langmuir* **2009**, *25*, 5177.
67. Reviakine, I.; Johannsmann, D.; Richter, R. P., Hearing What You Cannot See and Visualizing What You Hear: Interpreting Quartz Crystal Microbalance Data from Solvated Interfaces. *Anal. Chem.* **2012**, *83*, 8838.
68. Johannsmann, D.; Reviakine, I.; Richter, R. P., Dissipation in films of adsorbed nanospheres studied by quartz crystal microbalance (QCM). *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 8167.
69. Macakova, L.; Blomberg, E.; Claesson, P. M., Effect of Adsorbed Layer Surface Roughness on the QCM-D Response: Focus on Trapped Water. *Langmuir* **2007**, *23*, 12436.

70. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.* **1959**, 155, 206.
71. Olanya, G.; Thormann, E.; Varga, I.; Makuška, R.; Claesson, P. M., Protein interactions with bottle-brush polymer layers: Effect of side chain and charge density ratio probed by QCM-D and AFM. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 349, 265.
72. Ozeki, T.; Morita, M.; Yoshimine, H.; Furusawa, H.; Okahata, Y., Hydration and Energy Dissipation Measurements of Biomolecules on a Piezoelectric Quartz Oscillator by Admittance Analyses. *Anal. Chem.* **2006**, 79, 79.

***CAPÍTULO 4: MEZCLAS
DE DSPEPEG CON
TENSIOACTIVOS DE
INTERÉS COSMÉTICO***

El estudio de la interacción entre el PEG con tensioactivos se encuentra posiblemente entre los sistemas polímero-tensioactivo que mayor atención han recibido en la literatura.^{1, 2} Concretamente el sistema PEG-sal sódica del ácido laurilsufónico (SDS) ha sido objeto de un gran interés tanto desde el punto de vista experimental³⁻⁵ como teórico.⁶ El origen de este interés en la obtención de complejos conteniendo PEG radica principalmente en su biocompatibilidad, lo que ha provocado su uso en múltiples aplicaciones como puede ser la liberación controlada de fármacos y la purificación de proteínas.⁷ Por otro lado, es importante destacar que las bases químico-físicas de la interacción del PEG con tensioactivos aniónicos están bien establecidas, mientras que en el caso de su interacción con tensioactivos catiónicos existe una gran controversia.⁶ Lo que puede ser debido a un problema con la identificación del tipo de interacciones implicadas.²

Este *Capítulo* se centra en el estudio de la interacción de un poli(etilenglicol) (PEG) modificado con tres tensioactivos de interés en la industria cosmética. En concreto, el polímero empleado es la sal sódica de N-(carbonil-metoxipolietilenglicol)-1,2-distereoil-sn-glicero-3-fosfoetanolamina, que será identificado a lo largo de la discusión como DSPEPEG. Desde el punto de vista químico, este polímero se puede considerar una cadena de PEG, uno de cuyos extremos está unido a un fosfolípido (detalles relativos a la fórmula molecular del polímero pueden encontrarse en el *Capítulo 2*). La cadena de PEG presenta un peso molecular relativamente bajo, aproximadamente 5 kDa, si se compara con otros polímeros usados en cosmética.⁸

El principal uso del DSPEPEG es la fabricación de liposomas para el transporte de fármacos^{9, 10}, aunque sus buenas propiedades como agente emulsionante y estabilizador de espumas lo convierten en un polímero idóneo para las aplicaciones cosméticas. Además, entre sus ventajas cabe destacar su carácter biocompatible y biodegradable, así como la alta pureza y baja polidispersidad con la que se puede obtener comercialmente. Estos aspectos son de especial interés para aplicaciones donde se requiere la interacción del polímero con organismos vivos como es el caso de las aplicaciones tanto farmacéuticas como cosméticas. En cuanto a los tensioactivos estudiados, dos de ellos son lauriléter sulfato sódico (LESS) y la cocoil betaína (CB), tensioactivos aniónico y zwitteriónico, respectivamente que ya fueron estudiados en el *Capítulo 3*. Igual que en el *Capítulo* anterior, en éste han sido estudiados las mezclas binarias (compuestas por el polímero y uno de los tensioactivos mencionados) y la mezcla ternaria (compuesta por el polímero y una mezcla de los tensioactivos con una proporción 2 LESS:1 CB).

El tercer tensioactivo estudiado en este caso ha sido el lauroil metilisetonato sódico (SLMI),¹¹ un compuesto derivado del aceite de coco. Éste tensioactivo es de interés cosmético por sus propiedades de agente espumante, así como por la baja irritabilidad al contacto con la piel y la mucosas. En este punto cabe señalar que el estudio del SLMI con PDADMAC fue descartado dado que algunos estudios preliminares mostraron que la mezcla PDADMAC-SLMI no servía para mejorar el comportamiento de una mezcla clásica como es el caso de la PDADMAC-LESS.

El estudio desarrollado en este *Capítulo* intenta esclarecer los mecanismos que gobiernan la adsorción de la mezcla DSPEPEG - tensioactivo sobre superficies sólidas cargadas negativamente que simulen de alguna forma la superficie del cabello humano. Para entender en profundidad la capacidad de adsorción de las mezclas mencionadas arriba sobre superficies sólidas, se ha realizado un estudio de las propiedades de las mezclas en disolución acuosa centrado en conocer la carga superficial y el tamaño de los complejos formados¹². Los resultados obtenidos de la mencionada caracterización pueden ser correlacionado con la adsorción de las mezclas en la interfase sólido/líquido. Los resultados

presentados en este *Capítulo* pretenden facilitar la formulación de productos cosméticos con mayor eficiencia mejorando las características de biodegradabilidad de los residuos de los productos comerciales, así como su biocompatibilidad y efectos hipoalergénicos. En particular, la elección del tensioactivo SLMI, está enfocada en conseguir una mejora de los productos desde el punto de vista del cuidado de la piel mediante el uso de formulaciones menos agresivas.

4.1. DSPEPEG-LESS

4.1.1. Estudio de mezclas DSPEPEG-LESS en disolución

El estudio mediante medidas de potencial ζ y dispersión de luz dinámica (DLS) nos permiten elucidar los distintos mecanismos implicados en la formación de complejos de polímeros y tensioactivos a través interacciones electrostáticas e hidrofóbicas. La Figura 4. 1 muestra los resultados de potencial ζ obtenidos para el sistema DSPEPEG - LESS.

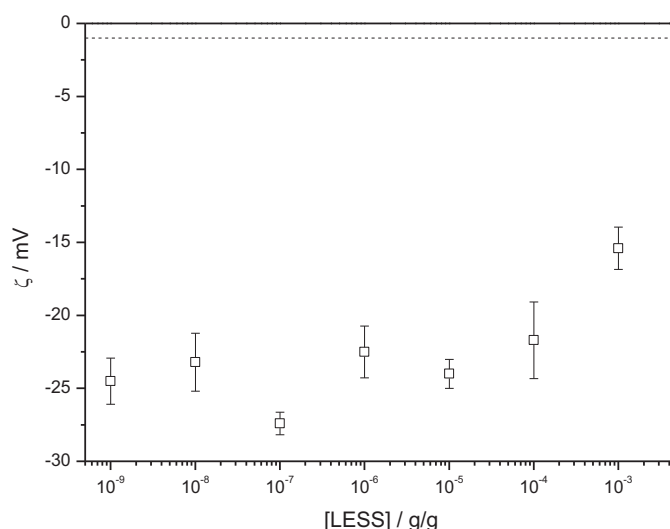


Figura 4. 1: Dependencia del potencial ζ con la concentración de tensioactivo para el sistema DSPEPEG-LESS. La línea de puntos corresponde al valor de potencial para el DSPEPEG puro.

El primer aspecto que cabe destacar es que se trata de un sistema formado por un polímero neutro y un tensioactivo cargado.^{1, 13} En este tipo de sistemas, es esperable que el potencial ζ no presente inversión de carga al aumentar la concentración de tensioactivo, que, como se ha dicho es habitual en los sistemas polímero tensioactivo de cargas opuestas.^{14, 15} Otros sistemas que no presentan inversión de carga han sido estudiados en la literatura.^{16, 17}

Los resultados muestran que la adición de tensioactivo provoca una reducción del potencial ζ en relación al valor correspondiente al polímero puro, que tiene un potencial ζ muy cercano a cero como es esperable para un polímero de densidad de carga tan baja. El hecho de que el potencial sea más negativo es esperable ya que el LESS es un tensioactivo aniónico. Al ser el DSPEPEG un polietilenglicol (PEG) modificado interaccionará con el tensioactivo aniónico LESS, dejando las cabezas polares del tensioactivo con carga negativa expuestas hacia el exterior, provocando de este modo un aumento de la densidad de carga superficial de los complejos hasta alcanzar valores entre -20 y -25mV. Esta densidad de carga negativa se mantiene prácticamente invariable con el aumento de la concentración de tensioactivo, hasta una fracción en masa de tensioactivo próxima a 10^{-3} g/g, donde se observa un cambio en el potencial ζ hacia valores un poco mayores, aunque el cambio está en el límite de lo que se puede considerar significativo.

Para estimar el tamaño de los agregados se han realizado medidas de DLS. Para el polímero puro, se observa una única distribución de diámetros hidrodinámicos con un valor centrado en 4 nm. En la Figura 4. 2 se muestran los valores obtenidos para el diámetro hidrodinámico en función de la concentración de tensioactivo para los complejos formados por las mezclas DSPEPEG-LESS.

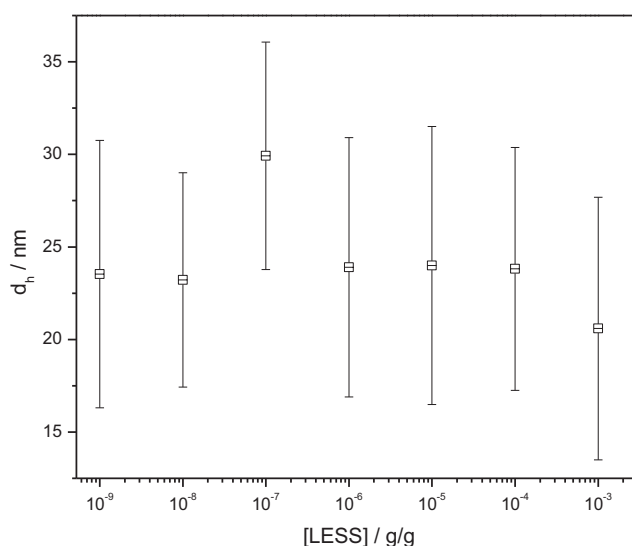


Figura 4. 2: Dependencia del diámetro hidrodinámico, d_h , con la concentración de LESS. Las barras de error están referidas a la anchura a media altura de la distribución de tamaño.

El diámetro hidrodinámico representado en Figura 4. 2 corresponde al máximo de intensidad de la distribución. El diámetro se mantiene cercano a los 25 nm en todo el intervalo de concentraciones. Los tamaños obtenidos mediante los experimentos de DLS permiten confirmar la formación de agregados polímero-tensioactivo. En vista de la anchura de las distribuciones mostrada en los resultados, no se puede decir que haya una dependencia del diámetro con la concentración de tensioactivo. Hay que mencionar, que para la fracción en masa de LESS de 10^{-7} g/g aparece otra distribución centrada en 7 nm

que podría asociarse al polímero puro o agregados que constituidos por un reducido número de cadenas poliméricas.

Puesto que los resultados obtenidos para el diámetro hidrodinámico no permiten apreciar los posibles cambios de tamaño debido a la gran anchura de las distribuciones, es posible obtener información adicional analizando la intensidad de luz dispersada por las disoluciones. La Figura 4. 3 muestra la intensidad de luz dispersada (en forma de kilocuentas/segundo) por las disoluciones en función de la concentración de tensioactivo. Con carácter general, se puede decir que la intensidad de luz dispersada varía con la sexta potencia del tamaño, por tanto, a igualdad de otras variables como la concentración o el índice de refracción, un pequeño aumento de tamaño conduce a un gran aumento de la intensidad de luz dispersada.

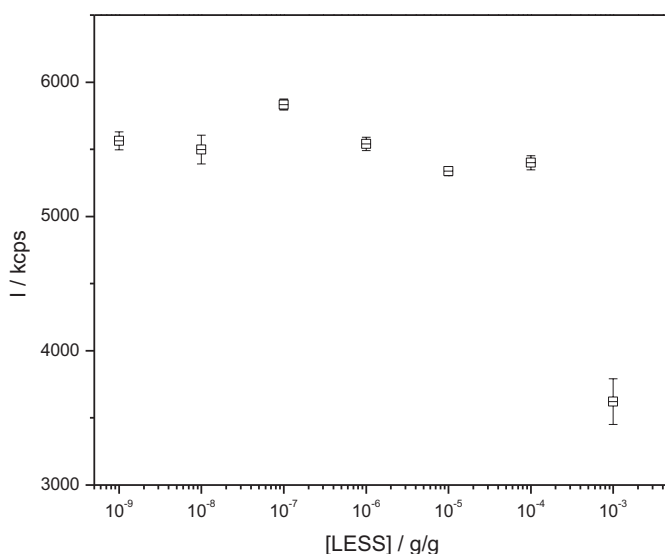


Figura 4. 3: Dependencia con la concentración de LESS de la intensidad de luz dispersada por los agregados formados en las mezclas DSPEPEG-LESS.

En la Figura 4. 3 no se observa una disminución en la intensidad de luz dispersada para la fracción en masa de 10^{-7} g/g de LESS. Las diferencias encontradas en el diámetro hidrodinámico para esta concentración pueden ser por tanto asociadas a un artefacto producido en el tratamiento de los datos. De ésta forma, por el factor de regularización utilizado en el análisis CONTIN se han obtenido dos distribuciones de tamaño en lugar de una única distribución de tamaño como ocurre con las otras concentraciones. El resultado son dos poblaciones, una de tamaño ligeramente mayor y otra menor que el obtenido para la distribución de tamaño obtenida para el resto de medidas realizadas (excepto la fracción en masa de 10^{-3} g/g).

Para la concentración 10^{-3} g/g se observa una notable reducción de la intensidad de luz dispersada para altas concentraciones de LESS. Esto significa que se da una reducción del tamaño de los complejos o un descenso en la cantidad de partículas que dispersan. Para la fracción en masa de 10^{-3} g/g de LESS,

la reducción del tamaño de los complejos viene acompañada de un aumento de la turbidez en la muestra, lo que junto a los valores de potencial ζ próximos cercanos a la electroneutralidad (ver Figura 4. 1).permite suponer que para esta concentración de tensioactivo el sistema se encuentra próxima a la región de precipitación. Estos resultados parecen indicar que parte de los agregados han decantado quedando en disolución los que aún presentan un diámetro hidrodinámico semejante o ligeramente inferior que los que encontramos para las otras concentraciones de tensioactivo.

El polímero DSPEPEG tiene un comportamiento en disolución influenciado por su naturaleza de fosfolípido modificado mediante pegilación. Este tipo de moléculas se organizan en disolución acuosa formando agregados supramoleculares tipo micelas,¹⁹ de forma que las dos cadenas hidrofóbicas forman un núcleo hidrofóbico, que queda rodeado de una coraza hidrofílica constituida por los grupos polares y los grupos oxietileno de las cadenas de PEG. La parte restante de las cadenas de PEG se dispone formando una corona poco estructurada e hidratada que rodea la parte densa de las micelas. Según Arleth et al.²⁰ las moléculas de DSPEPEG se autoensamblan formando micelas de un tamaño de 24 nm. Sin embargo, en nuestras condiciones de trabajo (pH 5.6 y 0.3% de KCl), las disoluciones de DSPEPEG con concentración de similar a la usada en el trabajo de Arleth et al.²⁰ (0.5% en masa) no muestran ningún indicio de formación de micelas. El motivo de la diferencia de comportamiento entre los resultados reportados en la literatura y los obtenidos en el presente estudio radica en la diferente fuerza iónica utilizada. El estudio de Arleth et al.²⁰ fue realizado a pH 7.4 en disolución tampón HEPES con una fuerza iónica estimada de 150 mM, mientras que en el estudio realizado en la presente Tesis la fuerza iónica de las disoluciones fue aproximadamente de 40 mM. Para comprobar que la formación de las micelas tiene lugar a fuerzas iónicas superiores a las utilizadas en esta Tesis, se realizaron experimentos de dispersión de luz del disoluciones de DSPEPEG con concentración 0.5% en masa, en condiciones similares a las utilizadas por Arleth et al.²⁰, observándose la presencia de agregados en disolución con diámetro hidrodinámico centrado en 28 nm. Estos resultados se recogen en la Figura 4. 4 en forma de distribución de tamaños en intensidad para las dos condiciones de pH descritas. De este modo, se puede concluir que el aumento de la fuerza iónica favorece las interacciones de Van der Waals inter- e intramolécula entre los distintos grupos hidrofóbicos del DSPEPEG, fomentando de este modo la formación de micelas en disolución.²¹

El hecho de que el tamaño encontrado mediante los experimentos de DLS para los complejos DSPEPEG-LESS coincida con tamaño de las micelas que forma el polímero puro indica que la adición del tensioactivo puede estar está favoreciendo la formación de agregados similares a las micelas formadas por el polímero. Cabe destacar que en los estudios realizados en la presente *Tesis* se ha añadido a todas las mezclas polímero- tensioactivo una cantidad significativa de KCl, lo que permite asumir que incluso a concentraciones muy altas de tensioactivo la fuerza iónica permanece prácticamente inalterada. De ésta forma se pueda considerar que la formación de los agregados no ocurre como consecuencia de cambio de la fuerza iónica del medio inducido por la adición del tensioactivo.²²

El proceso de agregación se puede explicar considerando que la interacción que se produce entre el polímero y el tensioactivo es dirigida por una importante componente entrópica. A partir de la concentración de agregación crítica de tensioactivo, las micelas de LESS (cargadas negativamente en toda su superficie) interaccionan con el oxígeno de los grupos oxietileno de la cadena de PEG. Esta interacción supone la liberación al medio de una gran cantidad de moléculas de agua que se disponían alrededor de la cadena de PEG formando una importante esfera de hidratación, así como la liberación de las moléculas de agua de hidratación de la cola de los tensioactivos al formarse los agregados. Este

proceso es un ejemplo de efecto de deshidratación, donde se produce un aumento de la entropía en el sistema, llevando aparejado un descenso en la energía libre del sistema y por lo tanto haciendo que la interacción de las micelas de tensioactivo con las cadenas de PEG sea favorable.^{23, 24, 25} Las micelas de LESS adsorbidas sobre las cadenas poliméricas pueden actuar como puentes de unión entre diversas cadenas de PEG. De este modo, se forman agregados supramoleculares en los que las cadenas de PEG quedan unidas por el tensioactivo formando una corona alrededor del núcleo en el que quedan aisladas las cadenas hidrofóbicas de DSPEPEG.

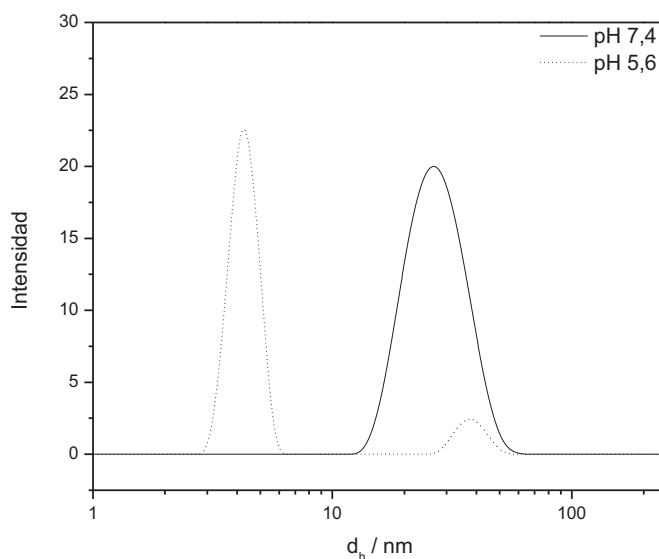


Figura 4. 4: Distribución de tamaños en intensidad para el DSPEPEG 0.5% en masa a pH 7.4 y a pH 5.6 con un contenido en KCl del 0.3% en masa.

El exceso de tensioactivo (puesto que el consumido en impulsar la formación de los agregados es una fracción muy pequeña), puede interaccionar a través de sus colas hidrofóbicas con las cadenas de PEG que quedan expuestas hacia el medio, lo que podría ser la base para justificar la carga superficial negativa que adquieren los complejos polímero- tensioactivo quedando expuesto hacia la disolución los grupos polares cargados del LESS.

El hecho de que los valores de potencial ζ y radio hidrodinámico se mantengan prácticamente constantes con el aumento de la concentración de tensioactivo hasta una fracción en masa de LESS de 10^{-4} g/g queda justificado mediante el mecanismo descrito arriba. Para concentraciones de tensioactivo superiores, además de los agregados tipo micela se forman agregados de gran tamaño que decantan, por lo que no se observan en las medidas de DLS.

4.1.2. Adsorción en la interfase sólido/líquido

Como ya se ha discutido anteriormente, una de las características más importantes de los sistemas polímero- tensioactivo desde el punto de vista de la industria cosmética está asociada con su capacidad de adsorción sobre superficies cargadas negativamente que simulan la superficie del cabello. Para evaluar su comportamiento en relación a estas propiedades, se han realizado experimentos análogos a los realizados en el *Capítulo* anterior mediante elipsometría y microbalanza de cristal de cuarzo disipativa (D-QCM) sobre sustratos con superficies cargadas negativamente. De este modo, se ha podido evaluar la cantidad de material adsorbido en la interfase sólido/líquido. De los experimentos de elipsometría y D-QCM se obtienen los espesores óptico (h_{op}) y acústico (h_{ac}), respectivamente.

El sistema aquí estudiado presenta la particularidad de que se analiza la adsorción de complejos con densidad de carga negativa sobre un sustrato sólido con carga negativa, concretamente sobre la superficie del silicio (cuya superficie es una capa negativa de dióxido de silicio). Cuando el agregado polimérico y la superficie tienen la misma carga, la adsorción es esperable que no sea controlada por interacciones electrostáticas debido al carácter repulsivo, siendo esto una diferencia con los sistemas estudiados en el *Capítulo* 3. Por ello, para la mezcla DSPEPEG-LESS se espera que la interacción complejos-superficie ocurra mediante interacciones de naturaleza específica entre los grupos funcionales de la superficie de los agregados y aquellos presentes en la superficie sólida.²⁶ En el caso del DSPEPEG la presencia de grupos oxietileno en la cadena de PEG posibilitaría la formación de enlaces de hidrógeno con los grupos silanol no disociados de la superficie sólida. La formación de estos enlaces de hidrógeno supondría la liberación de moléculas de agua a la disolución, lo que conduciría a un aumento de la entropía del sistema, que se convertiría de este modo en la fuerza directora del proceso de adsorción de los complejos sobre el sustrato.

La Figura 4. 5 recoge los valores obtenidos de h_{op} y h_{ac} para la adsorción sobre una superficie sólida, para las mezclas DSPEPEG-LESS en función de la concentración de tensioactivo. Como es habitual en este tipo de estudios, los valores de h_{ac} son mayores que los de h_{op} como consecuencia de que la D-QCM y la elipsometría son técnicas con distinta sensibilidad al agua contenida en la capa adsorbida (como se ha explicado en el *Capítulo* 3). Para la adsorción del polímero puro se obtuvieron unos espesores acústicos y ópticos de 2.8 y 0.1 nm, respectivamente. Esto hace pensar que el polímero puro genera capas altamente hidratadas, de acuerdo a lo observado en la literatura para la adsorción de monocapas de PEG sobre sustratos sólidos.²⁶ Los espesores representados en la Figura 4. 5, muestran que independientemente de la concentración de tensioactivo, la cantidad adsorbida para las mezclas DSPEPEG-LESS son generalmente mayores que los correspondientes al polímero, lo que confirma la mejora de la adsorción sobre superficies sólidas inducida por el tensioactivo. Respecto a la concentración de tensioactivo de 10^{-3} g/g, en la Figura 4. 5 se ha representado para esta concentración de tensioactivo, el espesor acústico pero no el óptico. Esto es debido a que el experimento de elipsometría no pudo realizarse de modo adecuado como consecuencia de la gran turbidez de la muestra que dificultaba el paso del haz del láser a través de la disolución, reduciendo enormemente la cantidad de radiación incidente que llegaba a la superficie y la radiación reflejada que llegaba al detector, estableciéndose unas condiciones experimentales que impedían la determinación de los parámetros elipsométricos. Volviendo al análisis de los resultados, la falta de dependencia del espesor de la capa adsorbida sobre la superficie sólida para estos complejos con la concentración de tensioactivo puede considerarse razonable, y concordante con la mínima variación en el tamaño y en el potencial ζ de los complejos DSPEPEG-LESS.

La adsorción de sistemas polímero-tensioactivo sobre superficies sólidas cargadas se caracteriza por una cantidad adsorbida que puede considerarse casi independiente de la concentración de tensioactivo hasta que ésta alcanza un valor que se encuentra en las proximidades de la región de coacervación. En estas condiciones se produce un aumento drástico de la cantidad de material adsorbida sobre la superficie sólida.,^{27, 28}. Este comportamiento ya ha sido discutido *Capítulo 3* de esta *Tesis* para las mezclas binarias y la mezcla ternaria del polímero PDADMAC con los tensioactivos LESS y CB. Sin embargo, este comportamiento no es el observado para el sistema aquí estudiado. Para el sistema DSPEPEG-LESS se observan variaciones en el espesor de la capa adsorbida con la concentración de tensioactivo que se pueden considerar casi despreciables, incluso al llegar a la fracción en masa de tensioactivo de 10^{-3} g/g. Esta dependencia del espesor de las capas adsorbidas en la concentración de tensioactivo podría justificarse considerando el bajo peso molecular (5 kDa) frente a otros utilizados habitualmente en cosmética⁸ como es el PDADMAC (100 - 200 kDa). Hay que tener en cuenta que en estos sistemas se trata de una adsorción de un complejo con carga negativa sobre un sustrato que presenta la misma carga por lo que se introduce un impedimento adicional a la adsorción sobre la superficie cargada negativamente como consecuencia de la repulsión electrostática.²⁶ Esto requeriría considerar que la adsorción de los complejos sobre la superficie no ocurre a través de interacción electrostática sino mediante interacciones específicas con la superficie como pueden ser enlaces de hidrógeno entre los grupos etoxietileno y los silano de la superficie o interacciones hidrofóbicas.²⁹

Para la mayor concentración de tensioactivo estudiada, para la que se observa la formación de agregados de gran tamaño, puede ocurrir que estos agregados se adsorban sobre la superficie sólida aplanándose (flat) de forma que el espesor de la capa adsorbida no aumenta.

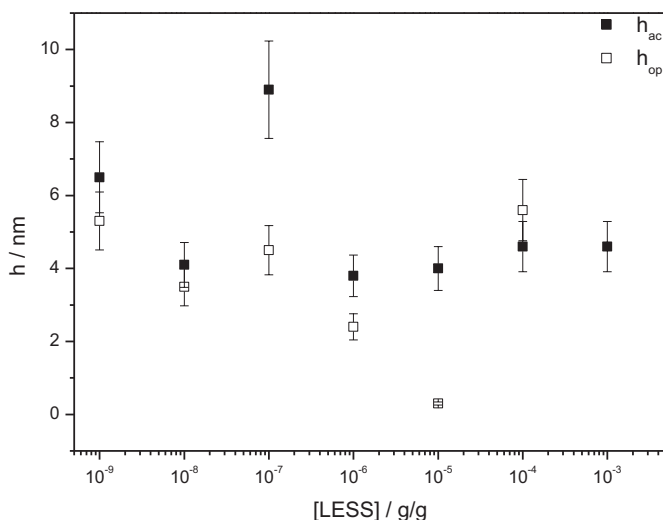


Figura 4. 5: Variación de la cantidad de materia adsorbida sobre una superficie sólida, obtenida en forma de h_{ac} y h_{op} , con la concentración de tensioactivo.

Junto a los resultados de la cantidad adsorbida, los experimentos de D-QCM permiten obtener información relativa a las propiedades mecánicas de las capas adsorbidas en la interfase sólido-líquido para el sistema DSPEPEG-LESS en función de la cantidad de tensioactivo. En la Figura 4. 6 se presentan los valores de G' y G'' de las capas en función de la concentración de tensioactivo. $G' \approx G''$ en todo el intervalo de concentraciones de tensioactivos lo que permite considerar a las capas obtenidas como geles cuasibidimensionales.³⁰

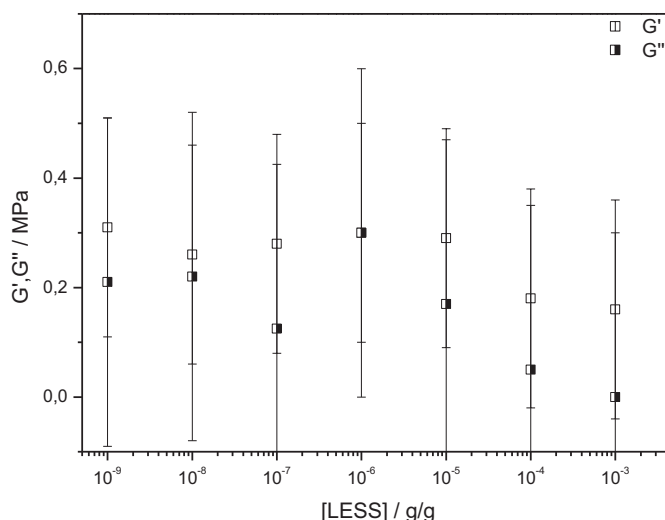


Figura 4. 6: Valores de G' y G'' en función de la concentración de LESS para mezclas DSPEPEG-LESS adsorbidas sobre una superficie sólida.

Por último se ha calculado el contenido en agua de la capa adsorbida por diferencia de la cantidad de material adsorbido obtenida de los experimentos de D-QCM y de elipsometría, siguiendo para ello el procedimiento descrito la Sección 3.1.3.^{31, 32} Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4. 7 en función de la concentración de LESS.

El contenido en agua de las capas formadas por los complejos aumenta con la concentración de tensioactivo hasta alcanzar un valor máximo para fracciones en peso de tensioactivo alrededor de 10^{-5} g/g, para luego caer abruptamente hasta valores próximos a cero. Hay que subrayar que para la fracción en peso de 10^{-5} g/g de LESS no se ha encontrado ningún comportamiento particularmente significativo en ninguna de las otras propiedades estudiadas. Sin embargo, se ha mencionado anteriormente que para la fracción en masa de 10^{-3} los agregados de gran tamaño se adsorben de forma plana, esto supone una expulsión del agua que contienen en su interior en el proceso de adsorción dando lugar a capas con muy bajo contenido en agua. Éste fenómeno de deshidratación es el que podríamos estar observando desde fracciones en masa de 10^{-4} g/g. Desde el punto de vista de la aplicación de esta mezcla como acondicionador, la baja hidratación no es una característica favorable ya que no contribuiría a disminuir la fricción entre las fibras capilares.

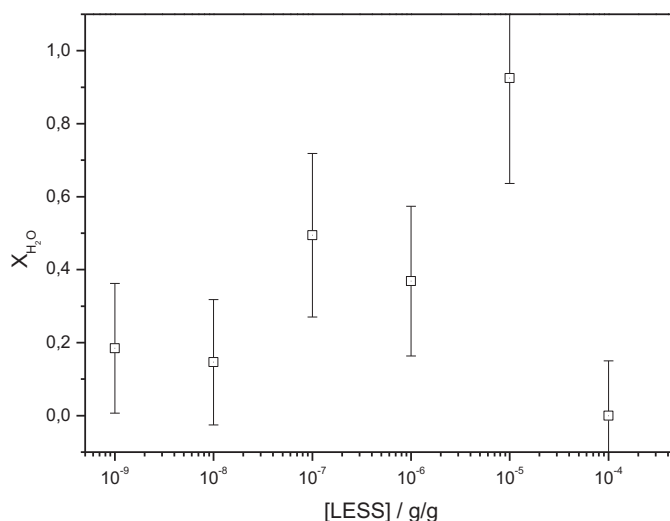


Figura 4. 7: Contenido en agua en función de la concentración de tensioactivo para las capas adsorbidas del sistema DSPEPEG-LESS.

La Figura 4. 8 muestra imágenes de AFM en la interfase sólido/aire de silicio sobre el que se ha depositado una capa de DSPEPEG-LESS con distintas concentraciones de LESS. Tal y como ocurre con los resultados obtenidos mediante elipsometría y D-QCM no se observa una tendencia clara en la variación de la cantidad de materia adsorbida con la variación de la concentración de tensioactivo. Observándose en todos los casos la formación de estructuras ramificadas de distinto tamaño a lo largo de la superficie. El grado de ramificación y tamaño de estas estructuras se reduce a medida que aumenta la concentración de tensioactivo. Este hecho podría estar relacionado con la formación de agregados de gran tamaño que se adsorben de forma plana sobre la superficie, al aumentar la concentración del tensioactivo.

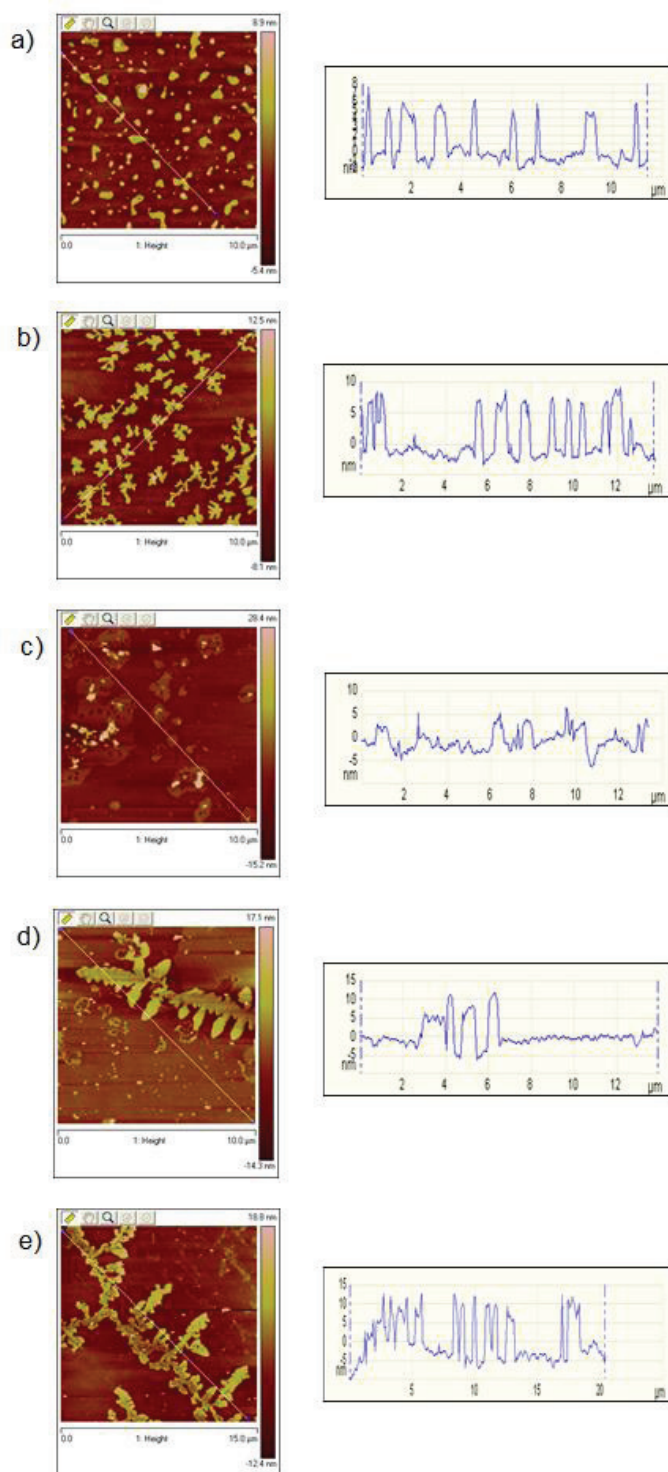


Figura 4. 8: Imágenes de AFM obtenidas en modo tapping para las mezclas DSPEEG-LESS con diferentes fracciones en masa de LESS: a) 10^{-3} g/g, b) 10^{-4} g/g, c) 10^{-5} g/g, d) 10^{-7} g/g y e) 10^{-9} g/g.

4.2. DSPEPEG-CB

4.2.1. Estudio de mezclas DSPEPEG-CB en disolución

Para la caracterización en disolución de los complejos formados por las mezclas de DSPEPEG con el tensioactivo zwitteriónico CB se ha seguido un esquema similar al discutido en la *Sección 4.1* para el sistema DSPEPEG–LESS. En la Figura 4. 9 se muestran los resultados correspondientes al potencial ζ en función de la concentración del tensioactivo para las mezclas DSPEPEG-CB. Los resultados muestran que para bajas y moderadas concentraciones de tensioactivo el valor del potencial ζ prácticamente no varía al aumentar la concentración de CB y se mantiene en unos valores más negativos que los correspondientes al polímero puro. Sin embargo, para concentraciones altas de tensioactivo, el potencial ζ crece de nuevo, adopta valores menos negativos, hasta aproximarse a valores próximos a la electroneutralidad, correspondiente a los del polímero puro.

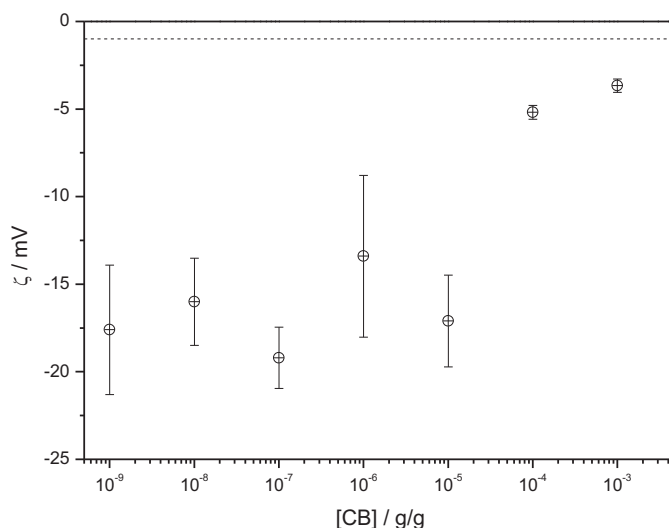


Figura 4. 9: Dependencia del potencial ζ con la concentración de tensioactivo para el sistema DSPEPEG-CB. La línea de puntos indica el valor de potencial ζ para el DSPEPEG puro.

Respecto a los resultados de DLS, en la Figura 4. 10 se muestran los resultados correspondientes al diámetro hidrodinámico d_h , obtenido para los complejos formados por las mezclas DSPEPEG-CB en función de la concentración de tensioactivo. Los tamaños obtenidos están correlacionados con los resultados de potencial ζ (Figura 4. 9). Para concentraciones de tensioactivo hasta una fracción en masa de CB de 10⁻⁵ g/g el diámetro hidrodinámico no varía con la concentración de tensioactivo. Sin embargo, a partir de esta concentración el tamaño de los agregados empieza a disminuir paulatinamente al aumentar la concentración de CB.

La tendencia que presentan los agregados con la variación de la concentración de tensioactivo se puede analizar con mayor facilidad considerando la dependencia de la intensidad de luz dispersada por los complejos con la concentración de tensioactivo que se muestra en la Figura 4. 11. Conociendo la relación existente entre la intensidad dispersada y las dimensiones de las partículas en disolución, sería de esperar que una reducción de la intensidad de luz dispersada fuera observada para aquellas concentraciones de CB donde se observa una reducción en el diámetro hidrodinámico de los complejos o una reducción en el número de agregados que dispersan.

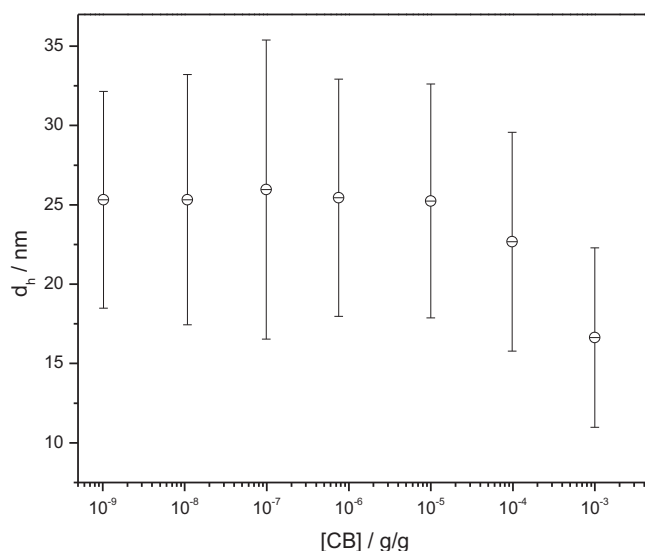


Figura 4. 10: Dependencia de d_h con la concentración de CB. Las barras de error están referidas a la anchura a media altura de la distribución de tamaño.

El comportamiento de las mezclas DSPEPEG-CB en disolución es semejante al que presentan las mezclas DSPEPEG-LESS cuyo mecanismo de formación de complejos ya fue explicado en la Sección 4.1.1, siendo dicha explicación también aplicable a las mezclas con CB. Sin embargo, se pueden destacar algunas sutiles diferencias entre los resultados obtenidos para los distintos sistemas. Estas diferencias podrían ser asociadas a la diferente naturaleza de los tensioactivos utilizados, mientras que el LESS presentaba una naturaleza aniónica, el tensioactivo aquí considerado, CB, es de tipo zwitteriónico. Esto permite suponer la existencia de modificaciones a nivel de interacciones en el sistema de modo similar al encontrado por López-Esparza et al.² para sistemas mixtos de PEG con tensioactivos de distinta naturaleza, entre ellos zwitteriónicos. Estas diversas interacciones pueden afectar a las transiciones conformacionales que ocurren en las mezclas. En cuanto al potencial ζ , el sistema DSPEPEG-CB presenta la misma variación con la concentración de tensioactivo que el sistema DSPEPEG-LESS, pero con valores menos negativos. El tensioactivo es el que da la carga superficial negativa a los complejos, debido a que se dispone sobre las cadenas de PEG dejando su cabeza polar cargada expuesta al medio. Teniendo en cuenta la estructura del tensioactivo (ver Capítulo 2) cabría pensar que la zona que quedaría orientada hacia el exterior sería el grupo carboxílico, confiriendo a los complejos una carga negativa. Sin embargo, las moléculas de CB presentan un grupo amonio

cuaternario con carga positiva en las proximidades del grupo carboxílico. Por lo que es posible pensar que dicho grupo amonio cuaternario pueda contribuir en cierta medida a la carga superficial de los complejos, compensando de este modo parte de las cargas negativas debidas a los grupos carboxílicos disociados. Esto conduciría a la formación de agregados donde la densidad de carga superficial está reducida en relación a la que sería esperable cuando el tensioactivo utilizado fuera de naturaleza puramente aniónica como en el caso de las mezclas DSPEPEG-LESS.

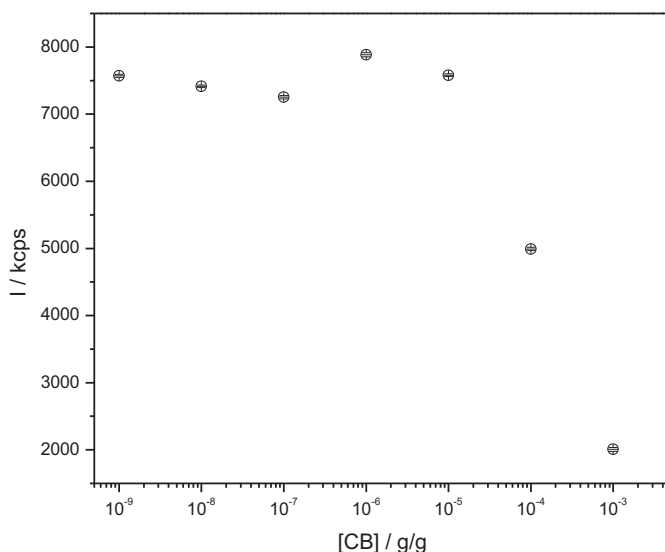


Figura 4. 11: Dependencia con la concentración de CB de la intensidad de luz dispersada por los agregados formados en las mezclas DSPEPEG-CB.

Respecto al diámetro hidrodinámico de los complejos, para las mezclas DSPEPEG-CB la disminución de tamaño para altas concentraciones de tensioactivo es más acusada que el caso de las mezclas DSPEPEG-LESS. Posiblemente al alcanzar unos valores de potencial ζ más cercanos a cero se produce la sedimentación de agregados de menor tamaño que los que sedimentaban en el sistema PDADMAC-LESS, quedando en disolución los agregados más pequeños.

Para el sistema DSPEPEG-CB es necesario resaltar que para la concentración correspondiente a una fracción en masa de 10^{-6} g/g de CB, se observa un ligero aumento de la intensidad de luz dispersada así como de potencial ζ , este último acompañado de una mayor barra de error que el resto de resultados obtenidos mediante esta técnica. Aunque por separado estos indicios podrían no ser trascendentes, en conjunto podrían indicar una transición de fase sobre la que se volverá más adelante. Esto podría estar asociado con cambios en la geometría de los agregados supramoleculares formados como ha sido reportado en la literatura para complejos formados por PEG y el tensioactivo zwitteriónico tetradecildimetil-aminóxido.² Sin embargo para poder confirmarlo serían necesario estudios de estructurales más profundos como Rayos X o dispersión de neutrones.

4.2.2. Adsorción en la interfase sólido/líquido

En la Figura 4. 12 se muestra la dependencia de la cantidad de materia adsorbida para las mezclas DSPEPEG-CB sobre un sustrato sólido cargado negativamente en forma de h_{op} y h_{ac} en función de la concentración de tensioactivo. Estos resultados muestran, como es esperable, que los espesores acústicos de la capa adsorbida son mayores superiores a los ópticos. En el intervalo de concentraciones de CB estudiado los espesores no presentan una variación significativa, manteniéndose en valores de 5-6 nm para h_{ac} y valores de aproximadamente 1 nm para h_{op} , siendo en todos los casos mayores a los de las capas del polímero en ausencia de tensioactivo (ver *Sección 4.1.2*). Hay que mencionar que para la fracción en masa de CB de 10^{-6} g/g se observa una desviación de este comportamiento y el espesor óptico y acústico adoptan valores similares. Sin embargo, basándonos en los diferentes datos experimentales obtenidos no existe una justificación clara para este comportamiento particular. Una posible justificación podría venir relacionada con la transición de fase al cambiar la concentración de tensioactivo que se ha sugerido anteriormente. Esto podría provocar cambios en la adsorción de los complejos formados sobre la superficie sólida.

Este comportamiento, en el que no se produce la adsorción de grandes cantidades de material ni se observa una dependencia con la concentración del tensioactivo, puede considerarse de nuevo una consecuencia del bajo peso molecular del polímero utilizado, y de la carga negativa de los complejos que impone una componente repulsiva a la interacción de los complejos con la superficie cargada negativamente.

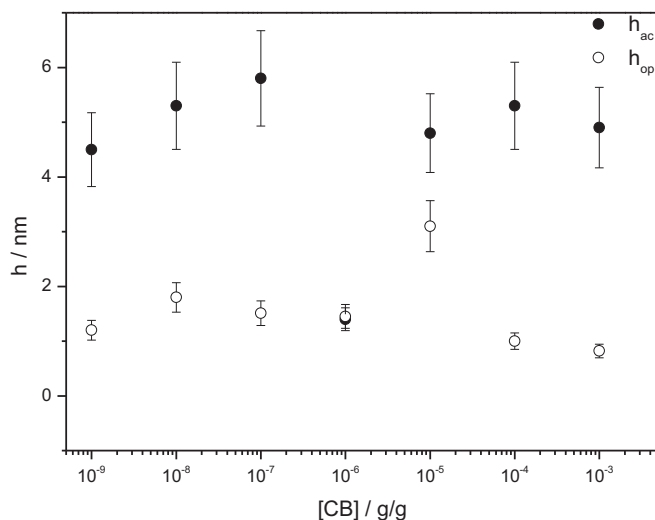


Figura 4. 12: Variación de la concentración de tensioactivo de la cantidad de materia adsorbida sobre una superficie sólida, obtenida como h_{ac} y h_{op} para mezclas DSPEPEG-CB con una concentración fija de polímero.

De los experimentos de D-QCM se ha extraído información sobre las propiedades viscoelásticas de capa adsorbida. En la Figura 4. 13 se muestran los valores de la componente elástica (G') y viscosa

(G'') del módulo de cizalla. Estos resultados reflejan un comportamiento tipo gel de la capa al tener ambas componente un valor del mismo orden.

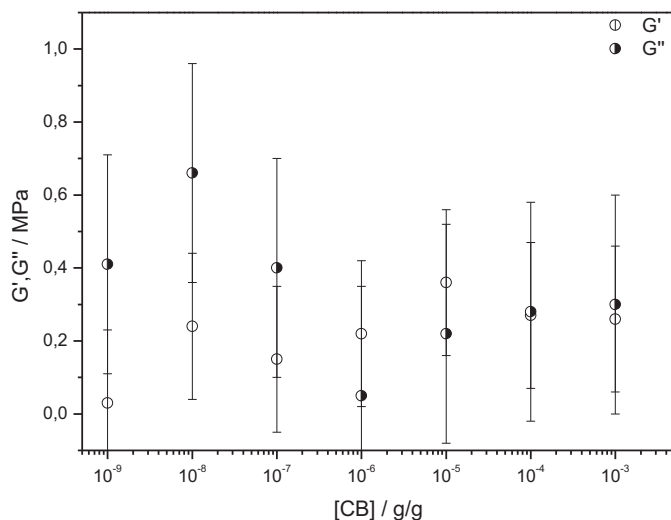


Figura 4. 13: Valores de G' y G'' en función de la concentración de CB para mezclas DSPEPEG-CB adsorbidas sobre una superficie sólida.

Para finalizar el estudio de las capas adsorbidas de mezclas DSPEPEG-CB, se ha estimado la cantidad de agua coadsorbida por diferencia entre el espesor óptico y acústico. La fracción de agua para este sistema se muestra en la Figura 4. 14 en función de la concentración de tensioactivo. Estos resultados ponen de manifiesto que la cantidad de agua contenida en la capa adsorbida apenas varía con la concentración de tensioactivo (excepto para la fracción en masa de 10^{-6} g/g de CB) manteniendo unos niveles de hidratación altos para todo el intervalo de concentraciones estudiado.

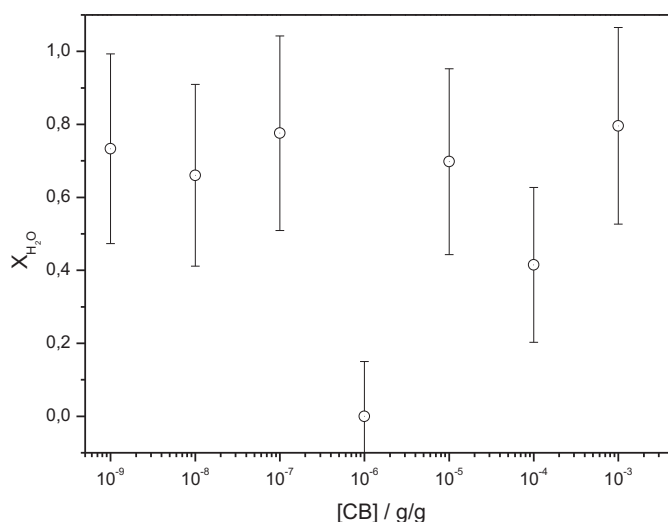


Figura 4. 14: Contenido en agua en función de la concentración de CB para las capas adsorbidas del sistema DSPEPEG-CB.

La cantidad de agua coadsorbida en las capas en el sistema DSPEPEG-CB es significativamente superior a la contenida en las capas del sistema DSPEPEG-LESS, resultado de unos espesores ópticos menores frente a unos espesores acústicos semejantes a los obtenidos para el sistema constituido por el tensioactivo aniónico. Además no se observa la drástica disminución de contenido en agua a altas concentraciones de tensioactivo, lo que desde el punto de vista del uso de esta mezcla como acondicionador podría ser más favorable. Dado que los valores de espesor acústico son semejantes a los obtenidos para el sistema DSPEPEG-LESS, podría concluirse que el uso de CB es más favorable.

En la Figura 4. 15 se recogen algunas de las imágenes AFM obtenidas para las capas obtenidas en la interfase sólido/aire para las mezclas polímero – tensioactivo con distintas concentraciones de CB. En estas imágenes se puede observar una mayor cantidad de materia adsorbida a concentraciones altas y bajas de tensioactivo, mientras que para concentraciones intermedias se refleja una disminución en el material adsorbido, como se mostraba en los resultados obtenidos mediante elipsometría y D-QCM (ver Figura 4. 12).

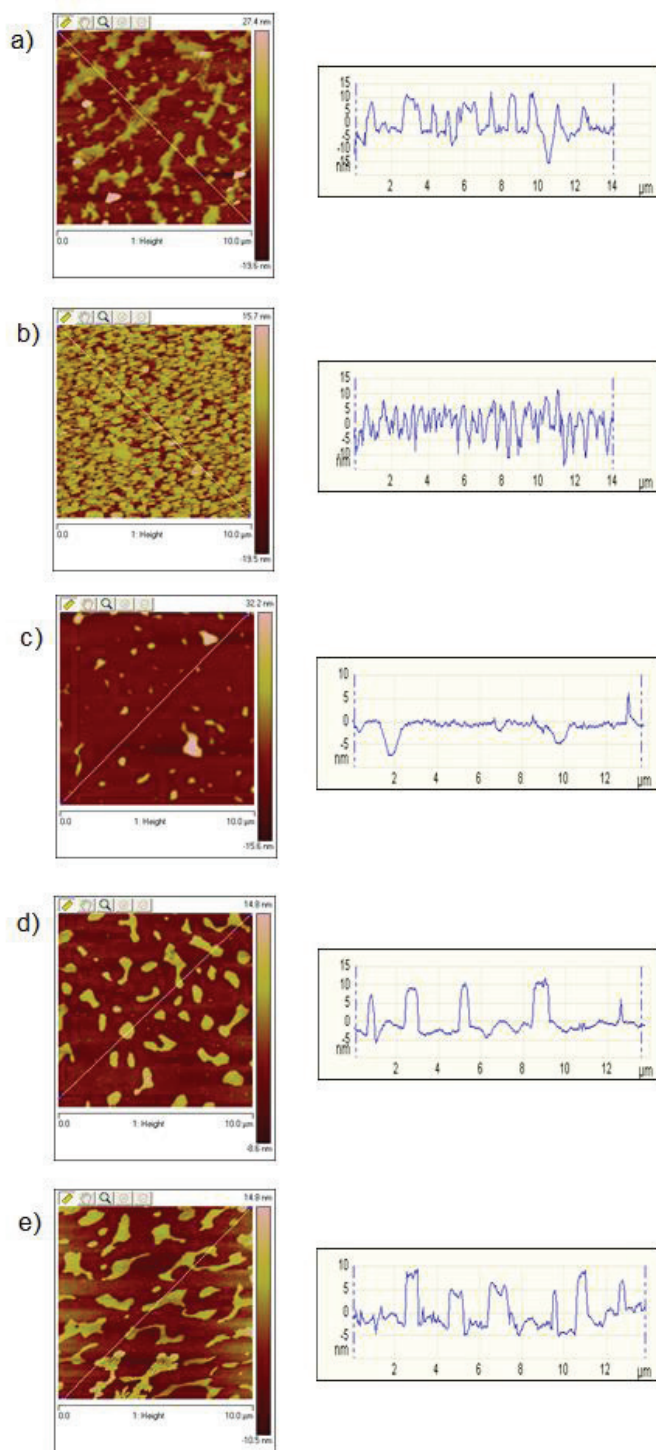


Figura 4. 15: Imágenes de AFM obtenidas en modo tapping para las mezclas DSPEPEG-CB con diferentes fracciones en masa de CB: a) 10^{-3} g/g, b) 10^{-5} g/g, c) 10^{-6} g/g, d) 10^{-8} g/g y e) 10^{-9} g/g.

4.3. DSPEPEG-(LESS+CB)

En las *Secciones 4.1 y 4.2* se han estudiados las mezclas binarias del polímero DSPEPEG con los tensioactivos LESS y CB. Sin embargo, las formulaciones cosméticas reales son sistemas multicomponente mucho más complejos. En esta *Sección* se estudia la mezcla ternaria DSPEPEG-(LESS+CB) con el propósito de esclarecer los mecanismos de asociación y adsorción de una mezcla con interés en el campo de las formulaciones cosméticas. Para ello se ha estudiado la interacción del polímero con la mezcla de tensioactivos en una relación 2 LESS:1 CB, siendo esta la proporción generalmente usada en mezclas comerciales. El estudio de la mezcla ternaria se ha desarrollado siguiendo el mismo procedimiento que se ha seguido en el estudio de los sistemas binarios.

4.3.1. Estudio de mezclas DSPEPEG-(LESS+CB) en disolución

En la Figura 4. 16 se muestran los resultados obtenidos para el potencial ζ del sistema ternario en función de la concentración de la mezcla de tensioactivos. Estos resultados muestran que la adición de tensioactivo provoca la reducción de los valores potencial ζ en relación a aquellos encontrados para el polímero puro, haciéndose de este modo más negativos. A bajas concentraciones de tensioactivo se observa que el potencial ζ experimenta una reducción con la concentración de tensioactivo, hasta una fracción en masa de 10^{-6} g/g, concentración para la cual se observa un mínimo cercano a los -25mV. A partir de esta concentración, el potencial ζ comienza a elevarse ligeramente, hasta alcanzar a la concentración más alta estudiada (10^{-3} g/g) un valor entorno a de -15mV, que es similar al encontrado para las disoluciones con menor concentración de tensioactivo estudiadas (10^{-9} g/g).

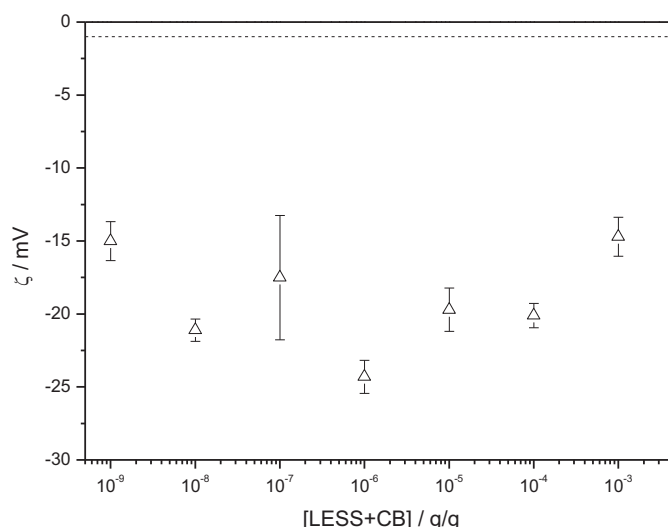


Figura 4. 16: Dependencia del potencial ζ con la concentración de la mezcla de tensioactivos para el sistema DSPEPEG-(LESS+CB). La línea de puntos indica el valor de potencial ζ para el DSPEPEG puro.

La Figura 4. 17 muestra los resultados de los sistemas binarios y del correspondiente ternario obtenido para las combinaciones del polímero DSPEPEG con los tensioactivos LESS y CB de modo independiente o con la mezcla de los dos tensioactivos en proporción 2:1, respectivamente. La comparativa de las mezclas binarias y la ternaria muestra que en todos los casos el potencial ζ de las mezclas se aleja del valor del polímero puro, haciéndose más negativos, presentando unos valores de entre -15 y -25mV, siendo este comportamiento indicativo de la formación de complejos tensioactivo – polímero en disolución. En el caso de las mezclas binarias, para valores próximos a la cmc del tensioactivo (ver *Capítulo 3*) los valores de potencial ζ aumentan acercándose a la electroneutralidad.

Cuando se analiza la mezcla ternaria DSPEPEG-(LESS+CB), como ya ocurría en los sistemas binarios, los valores del potencial ζ evidencian la formación de complejos en disolución, con una carga superficial negativa. Sin embargo es posible reseñar que para la mezcla ternaria estudiada con concentración más pequeña de tensioactivo, el potencial ζ adopta un valor similar al correspondiente a la mezcla binaria DSPEPEG-CB con la misma concentración de tensioactivo. Sin embargo, a medida que la concentración de tensioactivo aumenta, los valores de potencial ζ de la mezcla ternaria pasan a ser similares a los valores encontrados para la mezclas DSPEPEG-LESS. Estos resultados sugieren que a concentraciones bajas de tensioactivo los complejos interaccionan más favorablemente con las moléculas de CB, produciéndose un cambio de comportamiento a medida que la concentración de tensioactivo va aumentando, estableciéndose un equilibrio de adsorción-desorción de las moléculas de tensioactivo sobre las cadenas poliméricas. En este punto las moléculas de CB y LESS pueden sufrir un intercambio, hasta alcanzar las concentraciones más altas de (LESS+CB) donde aparentemente la micela de polímero queda cubierta preferiblemente por LESS. Esto puede ser consecuencia de la mayor concentración en la disolución de LESS que favorece la interacción una vez que toda la CB ha sido agotada.

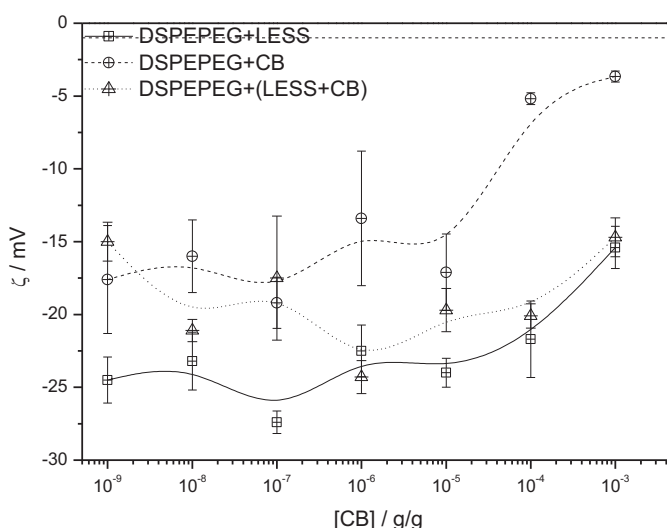


Figura 4. 17: Dependencia del potencial ζ con la concentración total de tensioactivo para las distintas mezclas de tensioactivos con DSPEPEG estudiadas. La línea de puntos indica el valor de potencial ζ para DSPEPEG puro.

La Figura 4. 18 recoge los valores del diámetro hidrodinámico para los complejos DSPEPEG-(LESS+CB). Los resultados de DLS sólo muestran una distribución de tamaños, independientemente de la concentración de la mezcla de tensioactivos, que es la representada en la Figura 4. 20. El tamaño de los agregados muestra un valor constante entorno a los 25 nm hasta una concentración de mezcla de tensioactivos correspondiente a la fracción molar de 10^{-5} g/g. A partir de esta concentración el tamaño de los agregados experimenta una reducción con la concentración de tensioactivo, hasta alcanzar valores cercanos a los 20 nm para la mayor concentración de tensioactivos estudiada.

La variación del tamaño de los agregados muestra una dependencia con la concentración de tensioactivo semejante al de las mezclas binarias formadas por el polímero y los dos tensioactivos por separado. Los valores de diámetro hidrodinámico obtenidos para las concentraciones más altas de tensioactivo en la mezcla ternaria presentan un valor intermedio entre los valores obtenidos en las correspondientes mezclas binarias DSPEPEG-LESS y DSPEPEG-CB.

De manera análoga a lo ya discutido en las mezclas binarias, la reducción de tamaño de los complejos formados en las disoluciones de la mezcla ternaria observado a las concentraciones más elevadas de tensioactivo utilizadas junto con la reducción de la intensidad luz dispersada por los agregados en los experimentos de DLS (ver Figura 4. 19) y el aumento del potencial ζ hasta valores menos negativos (Figura 4. 16) parecen indicar una formación de agregados de mayor tamaño que sedimentan quedando en disolución los agregados de tamaño ligeramente inferiores a los formados para las otras concentraciones de tensioactivo estudiadas.

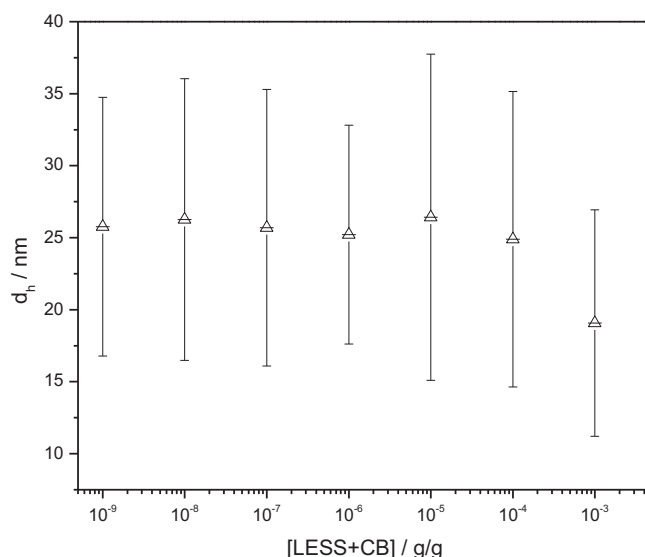


Figura 4. 18: Dependencia de d_h con la concentración de la mezcla de tensioactivos (LESS+CB). Las barras de error están referidas a la anchura a media altura de la distribución de tamaño.

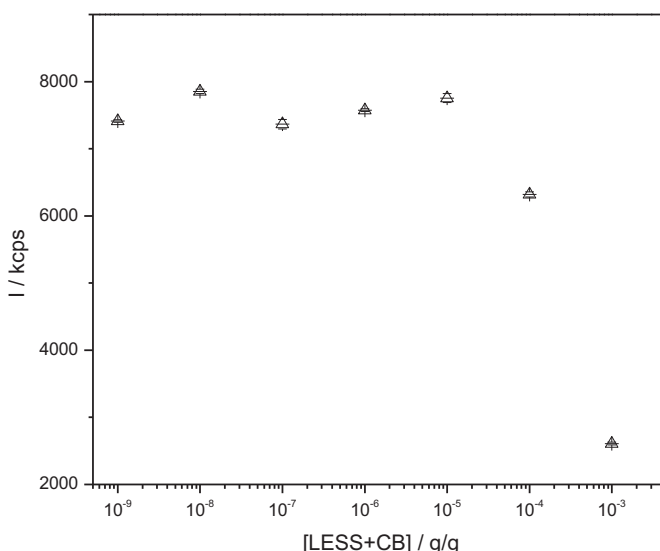


Figura 4. 19: Dependencia con la concentración de tensioactivos de la intensidad de luz dispersada por los agregados formados en las mezclas DSPEPEG-(LESS+CB).

4.3.2. Adsorción en la interfase sólido/líquido

Igual que para las mezclas binarias, para el sistema DSPEPEG-(LESS+CB) se ha estudiado la adsorción de los agregados sobre una superficie cargada negativamente mediante elipsometría y D-QCM. En la Figura 4. 20 se muestran las dependencias de h_{op} y h_{ac} con la concentración para la adsorción de la mezcla ternaria sobre superficies sólidas cargadas.

Los resultados muestran, como es habitual unos espesores acústicos superiores a los ópticos. Para este sistema, los espesores ópticos de la capa adsorbida apenas varían y no llegan a 1nm de espesor. En el caso del espesor acústico, los espesores medidos oscilan entre 1 y 6 nm sin tener una tendencia clara, apareciendo un mínimo en la cantidad adsorbida a concentraciones intermedias. Cabe reseñar que la mezcla conteniendo un fracción en masa de tensioactivos de 10^{-3} g/g no se ha podido estudiar mediante elipsometría debido a la turbidez de la muestra, está turbidez como ya se discutió anteriormente para el sistema DSPEPEG-LESS se debe a las partículas de gran tamaño que sedimentan.

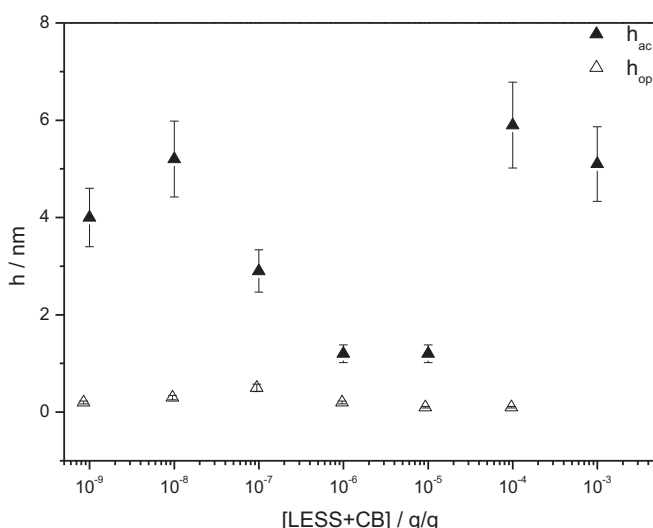


Figura 4. 20: Variación con la concentración de la mezcla de tensioactivos de h_{ac} y h_{op} de las capas adsorbidas sobre una superficie sólida para las mezclas DSPEPEG-(LESS+CB).

En la Figura 4. 21 se muestran los valores correspondientes a G' y G'' obtenidos mediante experimentos de D-QCM para el sistema DSPEPEG-(LESS+CB) en función de la concentración de la mezcla de tensioactivos. Estos resultados muestran unos valores de G' y G'' del mismo orden, lo que indica un comportamiento tipo gel de la monocapa adsorbida. Hay que destacar que a concentraciones moderadas de tensioactivo, estos valores presentan un mínimo, lo que puede considerarse concordante con la escasa adsorción observada para las mezclas en ese intervalo de concentraciones (ver Figura 4. 20).

En la Figura 4. 22 y la Figura 4. 23 se muestran respectivamente los espesores ópticos y acústicos de las distintas mezclas binarias y terciaria del polímero DSPEPEG con los tensioactivos LESS y CB. Al mostrar todos los resultados en conjunto se puede observar que las mayores cantidades de materia adsorbida se obtienen para las mezclas DSPEPEG-LESS, siendo en principio un comportamiento contraintuitivo debido a que es el sistema donde el grado de carga superficial negativa es más elevado. Respecto a la adsorción la mezcla de tensioactivos, no mejora las propiedades de adsorción de las mezclas binarias.

Si comparamos los espesores obtenidos para el sistema DSPEPEG-(LESS+CB) con los obtenidos para los correspondientes sistemas binarios, se observa que los espesores ópticos obtenidos para la mezcla de tensioactivos son menores que los de cualquiera de las mezclas binarias estudiadas, estos espesores son del orden del de la capa adsorbida de polímero puro. Respecto a los espesores acústicos, los valores correspondientes a la adsorción de las mezclas DSPEPEG-(LESS+CB) son ligeramente inferiores a los correspondientes a DSPEPEG-LESS y del orden de los correspondientes al sistema DSPEPEG-CB.

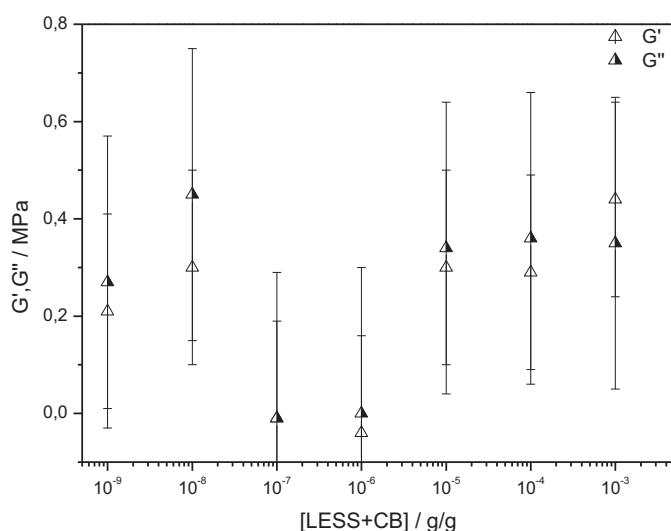


Figura 4. 21: Valores de G' y G'' en función de la concentración de la mezcla de tensioactivos para el sistema DSPEPEG-(LESS+CB).

En general, para los tres sistemas comparados, se observan pequeñas variaciones de espesor pero en ninguno de los casos el comportamiento típico de la adsorción de complejos polímero-tensioactivo donde se observa un aumento de la cantidad de materia adsorbida al acercarnos a la región de separación de fases.

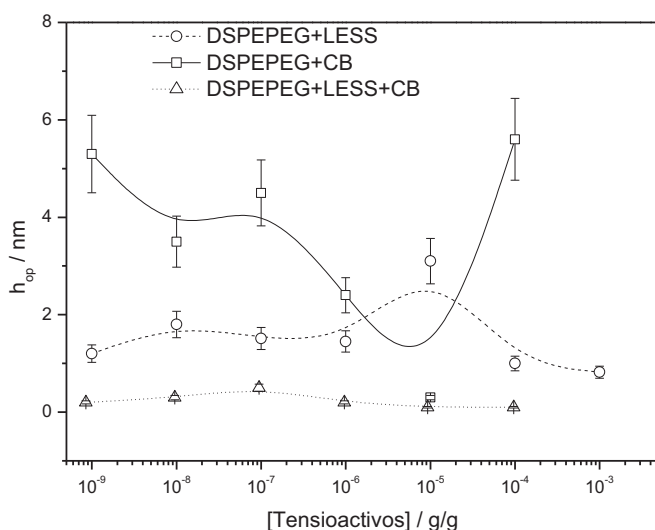


Figura 4. 22: Dependencia de h_{op} con la concentración de tensioactivos para las distintas mezclas de DSPEPEG con los tensioactivos LESS y CB.

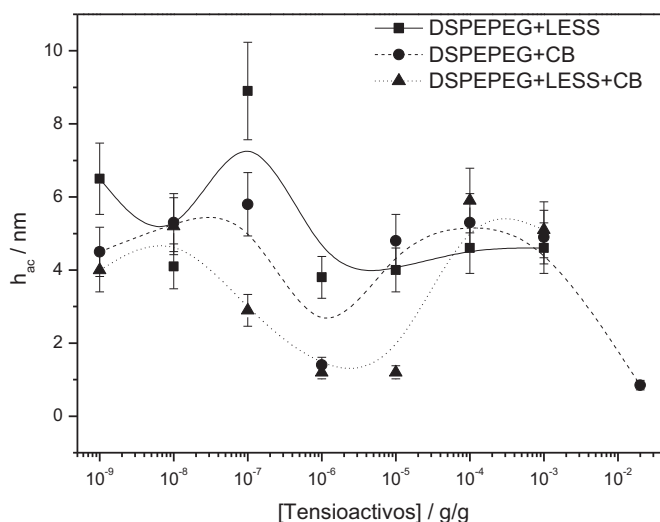


Figura 4. 23: Dependencia de h_{ac} con la concentración de tensioactivos para las distintas mezclas de DSPEPEG con LESS y CB.

Por la diferencia entre los espesores ópticos y acústicos encontrados, se ha calculado el contenido en agua de la capa adsorbida. La fracción de agua contenida en la capa se muestra en la Figura 4. 24 dependiendo de la concentración de la mezcla de tensioactivos. Los resultados muestran unos altos valores de hidratación de las capas adsorbidas en todo el intervalo de concentraciones estudiado.

A modo de comparación de los distintos sistemas estudiados constituidos por DSPEPEG combinado con LESS y CB, se han recogido en la Figura 4. 25 los valores de las fracciones de agua de las distintas mezclas. La puesta en común de los resultados muestra que aunque los mejores resultados de adsorción se obtenían para la mezcla DSPEPEG-LESS, ésta es la que presenta una menor hidratación de la capa adsorbida, lo que no es favorable para los intereses de la industria cosmética. Por otra parte, la combinación DSPEPEG-(LESS+CB) presenta los mayores contenidos en agua de la capa adsorbida, pese a los espesores obtenidos. Esto podría ser importante para las potenciales aplicaciones cosméticas de este tipo de mezcla dado que podría influir en algunas de sus propiedades tales como la lubricación-reducción de fricción.^{33, 32}

Para completar el estudio de la adsorción de los complejos DSPEPEG-(LESS+CB) sobre las superficies sólidas se realizaron medidas de AFM en la interfase sólido/aire. En la Figura 4. 26 se muestran algunas de las imágenes obtenidas para algunas de las concentraciones de mezcla de tensioactivo. En estas imágenes se puede apreciar que a concentraciones bajas y altas de tensioactivo hay una mayor cantidad de materia adsorbida sobre la superficie cargada negativamente, mientras que a las concentraciones intermedias esta adsorción es apreciablemente menor. Estos resultados concuerdan claramente con los valores de espesor obtenidos de las capas.

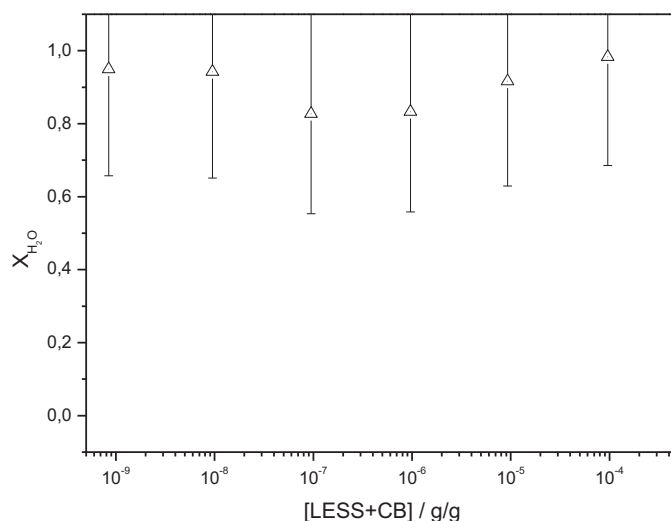


Figura 4. 24: Contenido en agua de las capas obtenidas por la adsorción sobre una superficie sólida de mezclas DSPEPEG-(LESS+CB) con distinta concentración de la mezcla de tensioactivos.

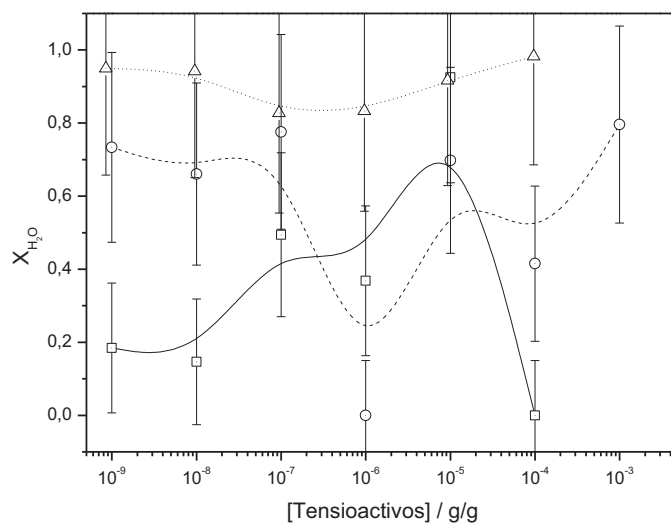


Figura 4. 25: Dependencia con la concentración de tensioactivo del contenido en agua de las capas obtenidas por la adsorción sobre una superficie sólida de las distintas mezclas DSPEPEG con los tensioactivos LESS y CB. Leyenda: —□— PDADMAC-LESS, —○— PDADMAC-CB y ...△... PDADMAC-(LESS+CB).

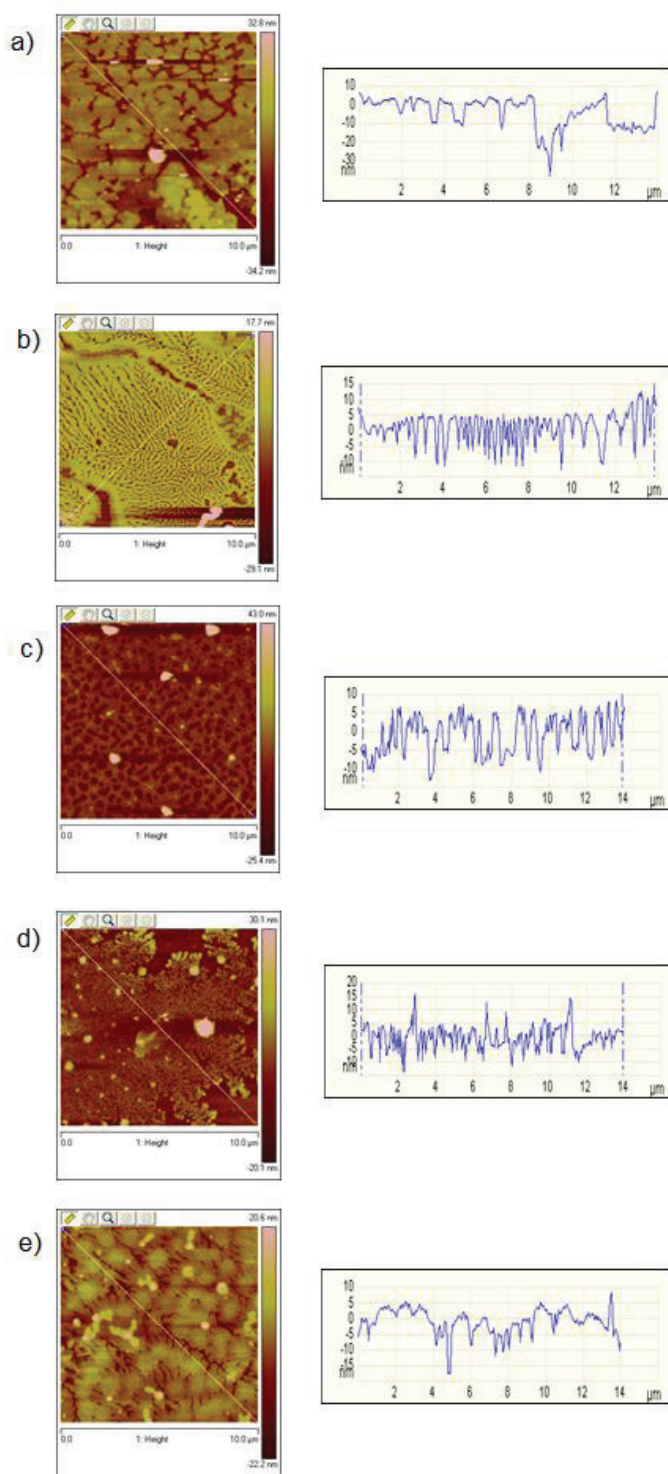


Figura 4. 26: Imágenes de AFM obtenidas en modo tapping para las mezclas DSPEPEG-(LESS+CB) con diferentes fracciones en masa de (LESS+CB): a) 10^{-3} g/g, b) 10^{-4} g/g, c) 10^{-5} g/g, d) 10^{-7} g/g y e) 10^{-8} g/g.

4.4. DSPEPEG-SLMI

Para finalizar el estudio de DSPEPEG como posible polímero con aplicaciones cosméticas, se ha combinado con el tensioactivo SLMI. Para este sistema se ha realizado un estudio análogo al discutido en las *Secciones* anteriores para las otras mezclas, pero adicionalmente se ha estudiado la adsorción de la mezcla a la interfase aire/agua mediante medidas de tensión interfacial.

4.4.1. Estudio de mezclas DSPEPEG-SLMI en disolución

En la Figura 4. 27 se muestran los valores de potencial ζ de las mezclas DSPEPEG-SLMI en función de la concentración de tensioactivo. Los resultados muestran un valor de potencial ζ siempre más negativo que el correspondiente al polímero puro, manteniéndose invariable en un valor cercano a los -15mV en el intervalo de concentraciones comprendido entre fracciones 10^{-8} g/g y 10^{-3} g/g. Para concentraciones de tensioactivo inferiores a 10^{-8} g/g los valores de potencial ζ se hacen más negativos, mientras que a fracciones en masa de 10^{-3} g/g, el potencial ζ aumenta hasta valores cercanos a la electroneutralidad.

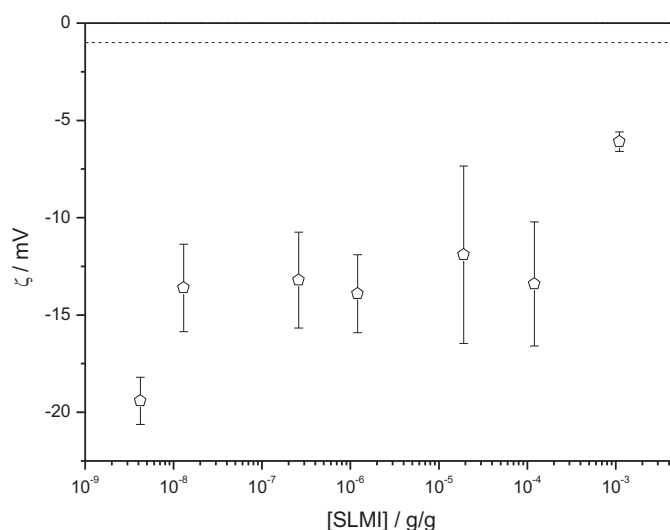


Figura 4. 27: Dependencia del potencial ζ con la concentración de SLMI para la mezcla DSPEPEG-SLMI con un contenido constante de polímero. La línea de puntos indica el valor de potencial ζ del DSPEPEG puro.

El diámetro hidrodinámico determinado mediante los experimentos de DLS, se representa en la Figura 4. 28. Para todas las muestras estudiadas se encuentra una única distribución de tamaños. En los resultados obtenidos se observa un comportamiento relacionado con el encontrado para el potencial ζ , donde para concentraciones de SLMI intermedias se encuentra un diámetro hidrodinámico próximo a 25 nm que no varía con la concentración de tensioactivo. Sin embargo a partir de una fracción en masa de SLMI de 10^{-4} el tamaño de los agregados se reduce quedando centrada en 15 nm para

concentraciones de tensioactivo de 10^{-3} g/g. Adicionalmente, los resultados parecen mostrar que la mezcla conteniendo la concentración más baja de tensioactivo estudiada también presenta agregados con tamaño más pequeño. Sin embargo, considerando la anchura de la distribución obtenida por DLS, no es posible afirmar con seguridad que los tamaños más pequeños observados para la concentración de tensioactivo más baja sean reales o simplemente un artefacto del método de análisis. Sin embargo, teniendo en cuenta los valores de potencial ζ , cuyo valor disminuye a esta concentración de tensioactivo, el efecto que parece desprenderse de los resultados de DLS podría considerarse como real. Estos resultados, se han presentado también en forma de intensidad de la luz dispersada por los complejos en función de la concentración de tensioactivo en la Figura 4. 29. Los resultados en forma de intensidad permiten confirmar el escenario propuesto. Confirmándose la disminución del tamaño para los complejos formados para las fracciones en masa de 10^{-9} g/g y a partir de 10^{-4} g/g de CB, obteniéndose el valor mínimo de intensidad de luz dispersada para la máxima concentración de tensioactivo estudiada. Estos resultados también permiten observar un efecto similar pero de menor magnitud para la concentración correspondiente a una fracción en masa de 10^{-6} g/g. Como se ha comentado anteriormente, estas desviaciones en la intensidad de luz dispersada pueden asociarse a transiciones de fase.

En definitiva, el comportamiento en disolución de las mezclas DSPEPEG-SLMI es semejante al que presentan los otros sistemas estudiados en este *Capítulo*, y por tanto su mecanismo de formación de agregados es semejante al descrito en la *Sección 4.1.1*.

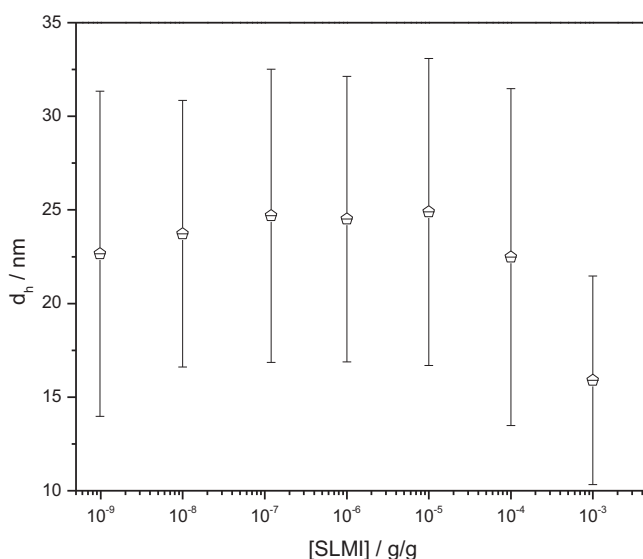


Figura 4. 28: Dependencia de d_h con la concentración de SLMI. Las barras de error están referidas a la anchura a media altura de la distribución de tamaño.

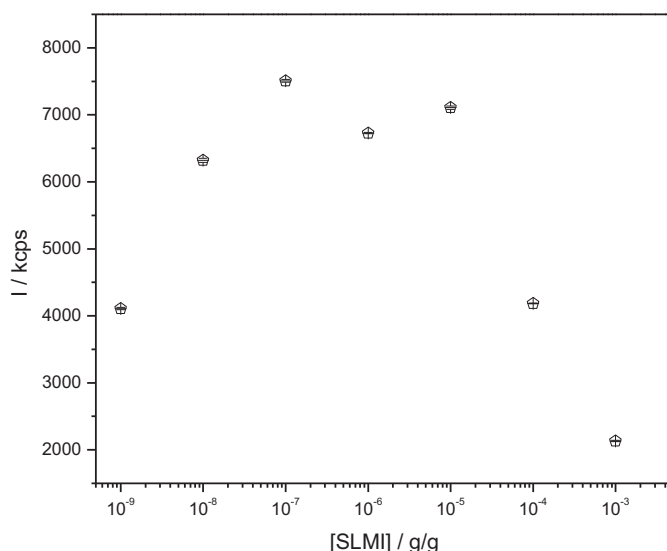


Figura 4. 29: Dependencia con la concentración de SLMI de la intensidad de luz dispersada por los agregados formados en las mezclas DSPEPEG-SLMI.

4.4.2. Adsorción en la interfase sólido/líquido

En la Figura 4. 30 se muestran los resultados obtenidos para la dependencia con la concentración de SLMI de los espesores óptico y acústico mediante elipsometría y D-QCM, respectivamente. Los resultados muestran como es habitual un mayor espesor en los resultados de D-QCM que en los de elipsometría. De los resultados obtenidos cabe destacar que a las fracciones en masa de 10^{-6} g/g y 10^{-3} g/g se obtienen unos espesores que mejoran notablemente los valores de adsorción obtenidos para el polímero puro. Como se ha indicado en la Sección 4.4.1, para estas concentraciones de tensioactivo aparece una cierta desviación de la tendencia encontrada para el resto de concentraciones en la cantidad de luz dispersada por los complejos, lo que podría ser atribuido a cambios de fase al variar la concentración de tensioactivo. Estos cambios de fase podrían justificar los elevados valores de adsorción que se obtienen en estas condiciones.

De los experimentos de D-QCM se ha obtenido información sobre el módulo de cizalla, en la Figura 4. 31 se muestran los valores correspondientes a las componentes viscosa y elástica, G' y G'' , en función de la concentración de SLMI. Se observa en líneas generales unos valores de G' y G'' del mismo orden, lo que indica un comportamiento tipo gel de la capa adsorbida. Sin embargo hay que destacar que para las concentraciones de tensioactivo para las que se observaban unos espesores significativamente mayores los valores de G' y G'' disminuyen ligeramente.

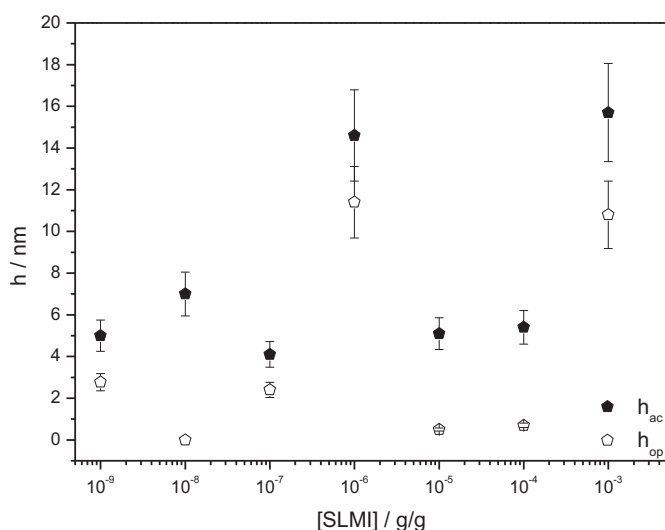


Figura 4. 30: Dependencia con la concentración de SMLI del espesor de la capa adsorbida en la interfase sólido/líquido mediante elipsometría (h_{ac}) y D-QCM (h_{op}) para mezclas DSPEPEG-SMLI con una concentración fija del polímero de 0.5% en masa.

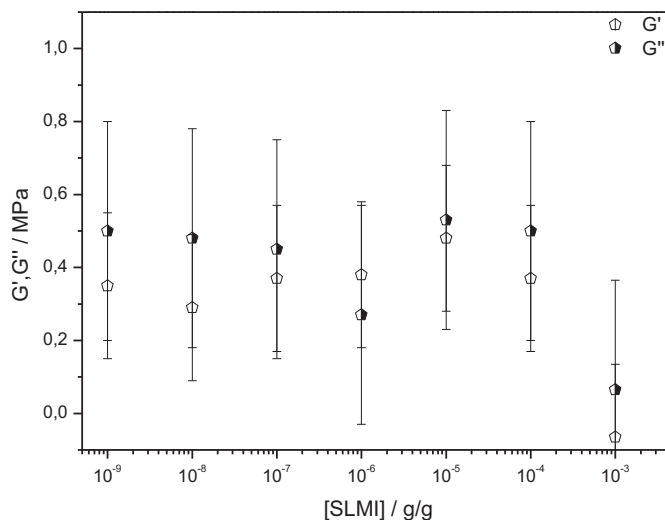


Figura 4. 31: Valores de G' y G'' en función de la concentración de SMLI para el sistema DSPEPEG-SMLI.

En la Figura 4. 32 se muestra la fracción de agua de las capas adsorbidas de DSPEPEG-SMLI dependiendo de la concentración de tensioactivo. Cabe destacar que para las concentraciones a las que tienen lugar las mayores adsorciones de material el contenido en agua de la capa adsorbida disminuye

significativamente, lo que justifica los descensos en G' y G'' observados para dichas concentraciones de tensioactivo.

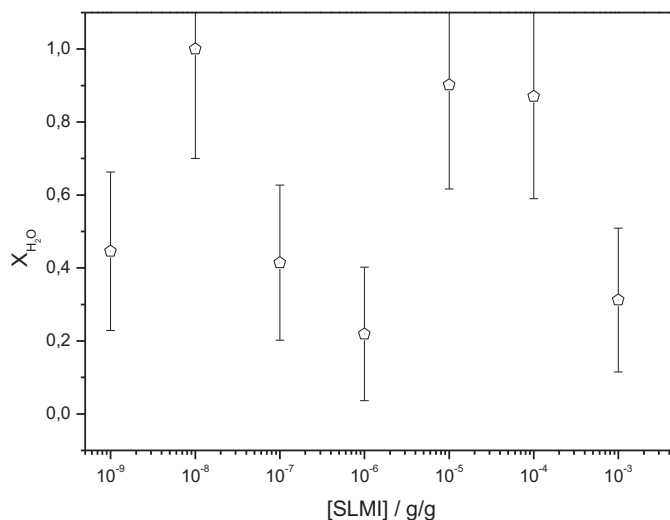


Figura 4. 32: Contenido en agua de las monocapas adsorbidas sobre una superficie sólida en función de la concentración de tensioactivo, para la mezcla DSPEPEG-SLMI.

Para concluir, la Figura 4. 33 se presentan algunas de las imágenes obtenidas por AFM para algunas monocapas de la mezcla DSPEPEG-(LESS+CB) depositadas sobre la en la interfase sólido/aire. En estas imágenes se observa una cobertura parcial de la superficie y apenas se aprecian diferencias en las imágenes correspondientes a las fracciones en masa de mezcla de tensioactivos de 10^{-3} g/g y 10^{-6} g/g, fracciones a las que en los experimentos de elipsometría y D-QCM se encontraban los máximos en la cantidad de materia adsorbida sobre la superficie sólida.

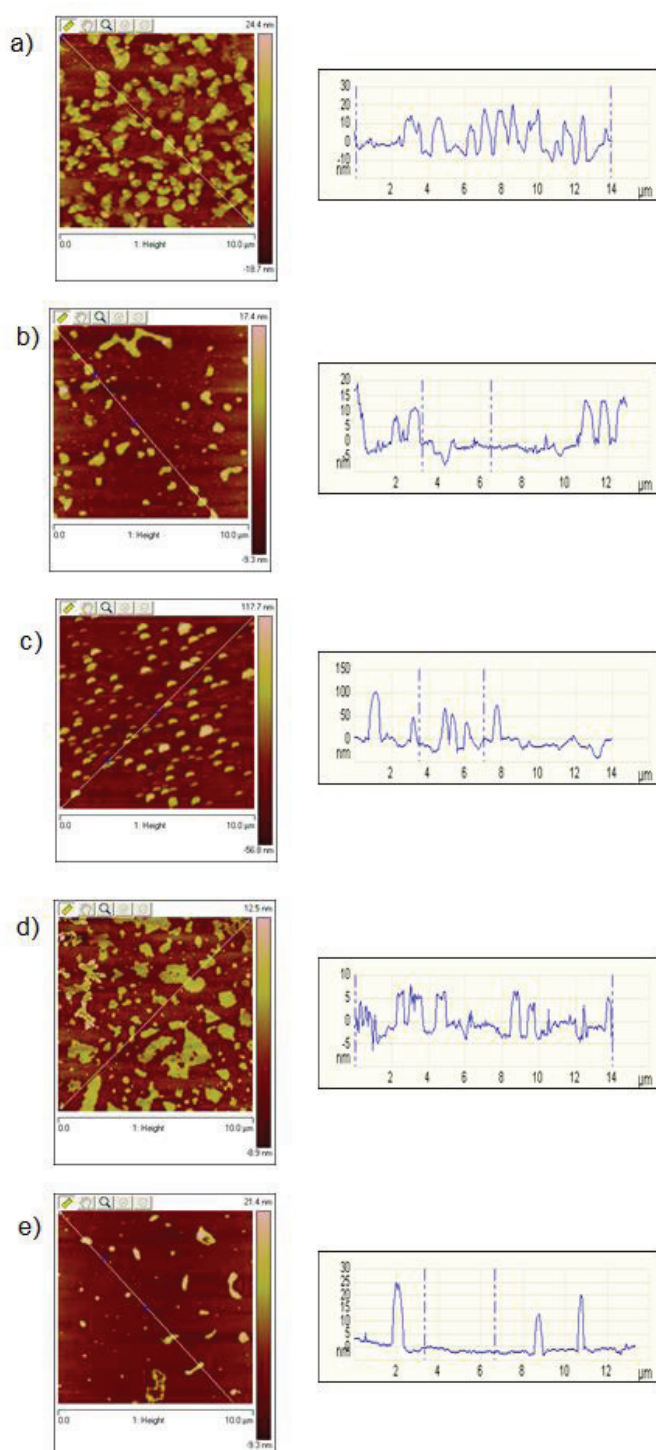


Figura 4. 33 Imágenes de AFM obtenidas en modo tapping para las mezclas DSPEPEG-SLMI con diferentes fracciones en masa de SLMI: a) 10^{-3} g/g, b) 10^{-5} g/g, c) 10^{-6} g/g, d) 10^{-7} g/g y e) 10^{-8} g/g.

Sin embargo, ampliando las imágenes obtenidas mediante AFM en la región donde no aparecen los agregados de mayor altura encontrados se puede obtener un mejor contraste, lo que permite observar como a las concentraciones de tensioactivo correspondientes a los máximos de adsorción la superficie está prácticamente cubierta. En la Figura 4. 34 se muestra una ampliación de la Figura 4. 33.c donde al eliminar los agregados de gran altura presentes sobre la superficie se puede apreciar la cobertura de la superficie del sustrato.

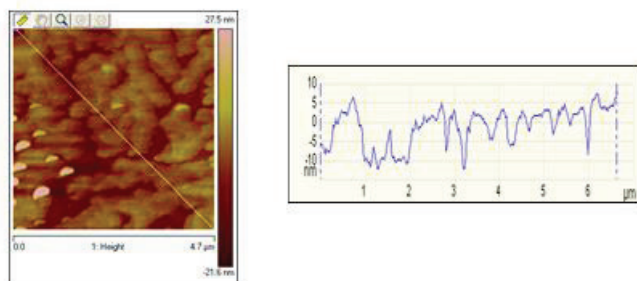


Figura 4. 34: Ampliación de imagen de AFM correspondiente a la fracción en masa en SLMI de 10^{-6} g/g.

4.4.3. Adsorción a la interfase aire/agua

Para el estudio de la mezcla DSPEPEG-SLMI se han realizado medidas de tensión superficial de manera análoga a lo realizado para las distintas mezclas estudiadas en el *Capítulo 3*. Los resultados obtenidos para la dependencia de la tensión superficial de equilibrio con la concentración tanto para el SLMI solo como para la mezcla polímero-tensioactivo se muestran en la Figura 4. 35.

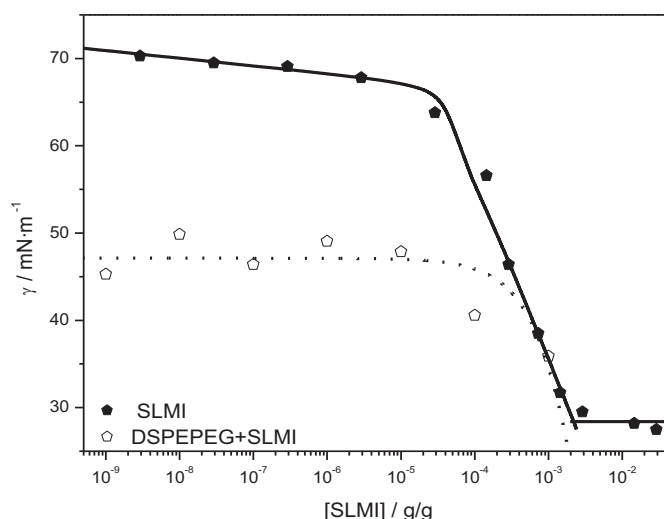


Figura 4. 35: Isoterma de tensión superficial para el sistema DSPEPEG-SLMI en función de la concentración del tensioactivo, siendo en todos los casos la concentración de DSPEPEG 0.5% en masa. Como referencia se ha incluido la isoterma de tensión superficial del tensioactivo puro. Las líneas representan las mejores curvas definidas por el modelo de reorientación para la adsorción (—) del SLMI y por un modelo con diversos estados de adsorción (···) para la mezcla DSPEPEG-SLMI.

La isoterma correspondiente al tensioactivo puro es la típica esperable para la adsorción de un tensioactivo aniónico a la interfase aire/agua.³⁴ Es importante destacar que en contraste con las presentadas para los sistemas analizados en el *Capítulo 3* no se observan mínimos en las proximidades de la cmc debidos a la presencia de cadenas con distinta longitud de cadena y por lo tanto diferente cmc. Sin embargo, dicha isoterma no puede ser descrita asumiendo un modelo teórico clásico tipo Langmuir o Frumkin.³⁴ De este modo es necesario asumir que la relación entre la tensión interfacial, γ , y la concentración de las disoluciones de tensioactivo, c , asume un modelo más complejo como puede ser el de reorientación.³⁴⁻³⁷ Este modelo asume que las moléculas al adsorberse en la interfase pueden adoptar dos tipos de orientaciones, una primera podría ser con las colas inclinadas hacia la interfase, siendo la otra orientación con las colas perpendiculares a la interfase. Esto queda esquemáticamente representado en la Figura 4.36. Considerando que la conformación donde las moléculas están inclinadas con un cierto ángulo con respecto a la interfase es energéticamente más favorable que aquella orientación de las cadenas perpendicular a la interfase, sería de esperar que a bajas fracciones de recubrimiento de la interfase la primera fuera predominante, mientras que con el aumento de la densidad interfacial, las moléculas son forzadas a empaquetarse para ocupar la menor fracción de superficie posible, aumentando el número de moléculas en orientación perpendicular.

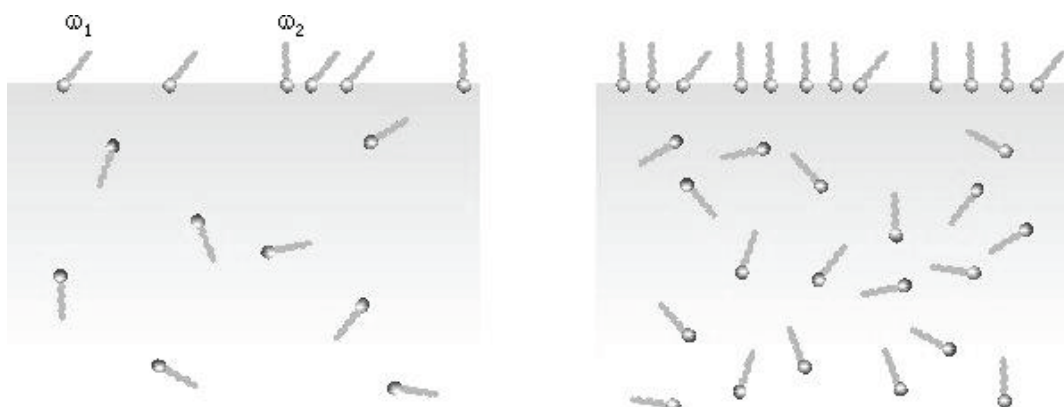


Figura 4. 36: Ejemplo de posibles orientaciones de las moléculas de tensioactivo adsorbidas a la interfase para un modelo de reorientación. En el panel de la izquierda se muestra la formación de una monocapa en condiciones de baja densidad de recubrimiento mientras que en el panel de la derecha se representa la formación de una monocapa en condiciones de alta densidad de recubrimiento.

Para definir el modelo, es necesario considerar la existencia de moléculas adsorbidas en la interfase en dos estados diversos, definidos por sus valores de área ocupada por molécula: ω_1 y ω_2 para las moléculas en disposición inclinada y perpendiculares a la interfase, respectivamente. Adicionalmente, el modelo asume que la adsorción es gobernada por difusión: el flujo de materia entre la disolución y la interfase conduce a la formación de una mezcla de dos subsistemas a la interfase, definidos por su concentración superficial Γ_1 y Γ_2 .³⁴⁻⁴¹ De este modo es posible definir una versión simplificada de las ecuaciones que definen este modelo de la forma siguiente,

$$bc = \frac{\Gamma_2 \omega}{(1 - \Gamma \omega)^{\omega_2/\omega}} \quad 4.1$$

$$-\frac{\Pi \omega}{RT} = \ln(1 - \Gamma \omega) \quad 4.2$$

donde Π es la presión superficial definida como $\gamma_0 - \gamma$, siendo γ_0 la tensión superficial de la interfase limpia, Γ es la concentración superficial total, b la constante de adsorción, y ω es el área promedio ocupado por las moléculas, esto permite definir el recubrimiento superficial como $\theta = \Gamma \omega$, siendo R y T la constante de los gases ideales y la temperatura, respectivamente. El mejor ajuste al modelo de reorientación para la adsorción del SLMi obtenido mediante el software libre IsoFit^{40, 42} desarrollado en el Instituto Max Planck de Coloides e Interfases (Golm-Postdam, Alemania) se muestra junto a los datos experimentales en la Figura 4.35 y los parámetros obtenidos del modelo se muestran en la Tabla 4. 1.

Tabla 4. 1: Parámetros obtenidos para el ajuste de la isoterma de tensión superficial del tensioactivo SLMI a un modelo de reorientación.

$10^{-1}b$	$10^{-5} \omega_1$	$10^{-6}\omega_2$	α
$m^3 \cdot mol^{-1}$	$m^2 \cdot mol^{-1}$	$m^2 \cdot mol^{-1}$	
1.793	6.490	2.670	4.09

Los resultados del ajuste muestran que el modelo de reorientación es capaz de capturar la isoterma experimental obtenida para el SLMI. Profundizando en el modelo de reorientación se puede decir que ω no es un parámetro del modelo como para otras isotermas de adsorción, dependiendo de la concentración en disolución de especie tensioactiva. La distribución de moléculas tensioactivas en la interfase podría ser descrita recurriendo a las siguientes ecuaciones.

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 \quad 4.3$$

$$\omega \Gamma = \omega_1 \Gamma_1 + \omega_2 \Gamma_2 \quad 4.4$$

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^\alpha e^{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega} \right)} e^{\left(-\frac{\Pi(\omega_1 - \omega_2)}{RT} \right)} \quad 4.5$$

Las ecuaciones 4. 3 y 4. 4 definen la cantidad de material adsorbido y recubrimiento superficial, mientras que la ecuaciones 4. 5 define la relación entre el número de moléculas en cada uno de los dos estados. El parámetro α es introducido para considerar la no idealidad de la mezcla. En la Figura 4. 37 se muestra la variación la concentración superficial de moléculas adsorbidas en cada uno de los dos estados en función de la concentración de tensioactivo obtenida usando el modelo de reorientación.

La dependencia de la concentración superficial con la concentración de tensioactivo muestra que en los estadios iniciales de la adsorción, la mayoría de las moléculas adsorbidas se encuentran inclinadas con respecto a la superficie (estado 1), manteniéndose la adsorción de este modo hasta alcanzar una concentración de SLMI en la disolución en torno a 10^{-5} g/g donde las moléculas adsorbidas empiezan a cambiar su orientación hacia un estado donde se disponen perpendiculares a la superficie (estado 2) y las nuevas moléculas que se adsorben lo hacen únicamente en este estado como indica el hecho de que Γ_1 disminuya y Γ_2 crezca. A partir de una fracción en masa de SLMI de 10^{-4} g/g el número de moléculas en el estado 1 se puede considerar despreciable debido a la reducción de área disponible en la interfase y todas las nuevas moléculas que llegan a la superficie se adsorben en el estado 2 (en orientación perpendicular).

La isoterma para la mezcla DSPEPEG-SLMI (Figura 4. 35) es desde un punto de vista cualitativo diferente a lo observado para el caso del SLMI puro y para los complejos polímero-tensioactivo discutidos en Capítulo 3. Una de las principales diferencias es la ausencia de picos en la dependencia de la tensión superficial con la concentración en disolución de tensioactivo. En el sistema DSPEPEG-SLMI cabe destacar que para bajas concentraciones de tensioactivo se observa la aparición de una meseta en la dependencia de la tensión superficial con la concentración desde fracciones en masa de

SLMI relativamente bajas. La aparición de mesetas han sido descritas para la adsorción de diversos sistemas polímero-tensioactivo a la interfase aire/agua, y son identificados con la adsorción de agregados desde el disolución.⁴³⁻⁴⁷ Por otro lado, el hecho de que la disolución de que DSPEPEG puro con la misma concentración estudiada para las mezclas polímero-tensioactivo presente actividad interfacial, reduciendo la tensión interfacial hasta valores próximos a los 48 mN/m permite plantearse un modelo para describir la adsorción similar al propuesto por Dan et al.^{44, 45} para la adsorción de complejos entre β -caseína y el tensioactivo cargado bromuro de dodecil-trimetilamonio. De este modo a bajas concentraciones se adsorben los complejos polímero-tensioactivo a la interfase, siendo los complejos sustituidos por el tensioactivo a medida que la concentración de SLMI se aproxima a la concentración micelar crítica (cmc) del tensioactivo puro, esto queda evidenciado por la similitud de los valores de tensión interfacial de la mezcla y el tensioactivo a altos valores de concentración de la disolución. Esto sugiere que a altas concentraciones de tensioactivo el polímero es al menos parcialmente desplazados de la interfase. En la Figura 4. 38 se muestra los posibles cambios conformaciones que pueden ocurrir en la interfase para la mezcla DSPEPEG-SLMI a medida que aumenta la concentración de tensioactivo.⁴⁷

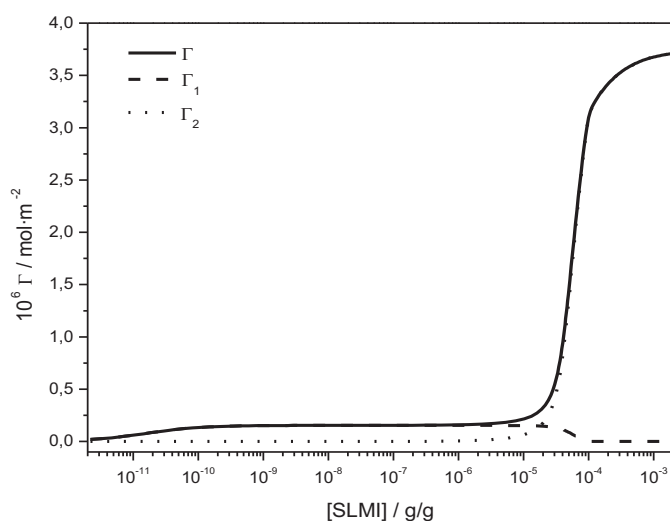


Figura 4. 37: Dependencia de la concentración superficial total de moléculas en la interfase con la concentración de tensioactivo y de aquella de las moléculas en cada uno de los dos estados.

De acuerdo al escenario propuesto para la adsorción se podría describir la adsorción de la mezcla DSPEPEG-SLMI a la interfase aire/agua recurriendo al modelo desarrollado por Fainerman et al.^{38, 48-51} desarrollados para mezclas de proteínas y tensioactivos. Este modelo considera que las moléculas se adsorben en la interfase en distintas conformaciones, ocupando de este modo áreas diferentes en un intervalo comprendido entre un valor mínimo (ω_{min}) y uno máximo (ω_{max}).

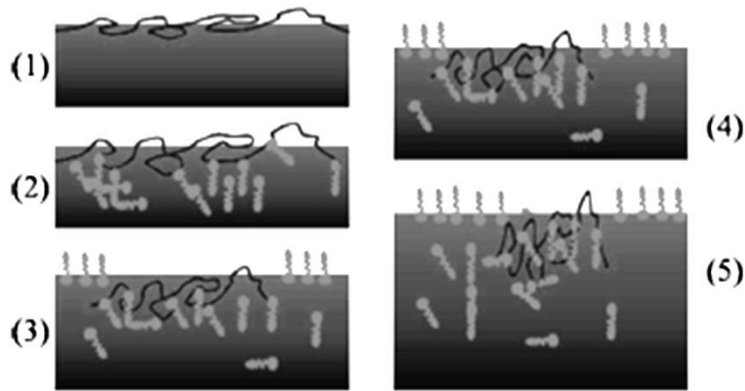


Figura 4. 38: Posibles cambios conformacionales del DSPEPEG a la interfase en función de la concentración de tensioactivo: (1) muy baja concentración y (5) alta concentración. Adaptado de la referencia 47.

La ecuación de estado que define la adsorción de una polímero-tensioactivo a la interfase aire/agua se puede escribir como sigue,

$$-\frac{\Pi\omega_0}{RT} = \ln(1 - \theta_p - \theta_s) + \theta_p(1 - \omega_0/\omega_p) + a_p\theta_p^2 + a_s\theta_s^2 + 2a_{ps}\theta_s\theta_p \quad 4.6$$

donde s y p hacen referencia al tensioactivo y al polímero, respectivamente. Γ_i , a_i , θ_i y b_i representan la concentración superficial, constante de interacción, recubrimiento y constante de adsorción de los diferentes componente. ω_0 es el area de una molécula de agua. El parámetro a_{ps} indica la interacción polímero-tensioactivo. Las isothermas de adsorción para las distintas especies pueden ser definidas como se indica a continuación

$$b_p c_p = \frac{\Gamma_1 \omega_p}{(1 - \theta_p - \theta_s)^{\omega_1/\omega_p}} e^{[-2a_p(\omega_1/\omega_p)\theta_{ps} - 2a_{ps}\theta_s]} \quad 4.7$$

$$b_{ps} c_s = \frac{\theta_s}{(1 - \theta_p - \theta_s)} e^{[-2a_s\theta_s - 2a_{ps}\theta_p]} \quad 4.8$$

Siendo la ec. 4. 7 la isoterma de adsorción para el polímero y la ec. (4 .8) la correspondiente al tensioactivo. Adicionalmente el modelo incluye la consideración de que el tensioactivo es intrínsecamente compresible, lo que se hace mediante la relación siguiente,

$$\omega_s = \omega_{s0}(1 - \varepsilon_s \Pi \theta_s) \quad 4.9$$

donde ω_{s0} es el area molar de una molécula de tensioactivo a presión superficial cero y ε_s es el coeficiente de compresibilidad bidimensional de la monocapa. El ajuste de la isoterma experimental al modelo definido por las ecs. 4. 6-4. 9 se muestra en la Figura 4. 35 junto a los resultados

experimentales y los parámetros correspondientes que mejor definen los datos experimentales se muestran en la Tabla 4. 2.

Tabla 4. 2: Parámetros obtenidos para el ajuste de la isoterma de tensión superficial de la mezcla DSPE-SLMI al modelo descrito por las ec. 4. 6 – 4. 9.

$10^{-5} \omega_0$	$10^{-6} \omega_1$	$10^{-6} \omega_{\max}$	a_p	$10^{-3} b_p$	$10^{-5} \omega_s$	a_s	$10^{-2} b_s$	a_{ps}
$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	
7.210	5.500	7.650	0.42	1.090	2.500	0	8.750	0.10

El modelo teórico definido por las ecs. 4. 6-4. 9 permite obtener una descripción adecuada de los datos experimentales para los complejos DSPEPEG-SLMI. Este resultado presenta gran interés dado que es la primera vez que son aplicados este tipo de modelos a sistemas distintos a los formados por mezclas de proteínas y tensioactivos.^{44, 52, 53}

4.5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Los sistemas polímero-tensioactivo estudiados en este *Capítulo* están constituidos por la combinación de cadenas de PEG modificadas en uno de sus extremos terminales por la unión de un fosfolípido, presentando este polímero una carga superficial que se encuentra cercana a la electroneutralidad, con distintos tensioactivos de carácter aniónico o zwitteriónico. Por tanto, en estos sistemas la adición de tensioactivo favorece la formación de complejos que presentan un potencial ζ negativo, que en los sistemas binarios estudiados aumenta acercándose al valor correspondiente al polímero puro para las mayores concentraciones de tensioactivo estudiado.

En nuestras condiciones de trabajo las cadenas de polímero presentan un tamaño de 4 nm. Al añadir el tensioactivo se favorece la formación de agregados polímero-tensioactivo posiblemente similares a las micelas a las que da lugar el polímero puro con un tamaño de 25 nm. La micelización del polímero ocurre por el efecto hidrofóbico que se produce al adsorberse las micelas de tensioactivo sobre las cadenas de PEG. Este efecto aumenta la entropía del sistema favoreciéndose así la formación de agregados de DSPEPEG en las que los puentes de unión entre cadenas poliméricas son las micelas de tensioactivo que se adsorben sobre las cadenas de PEG. De esta forma, las cadenas hidrofóbicas de DSPEPEG, es decir, las colas lipídicas se disponen formando un núcleo hidrófobo rodeado de una corona formada por las cadenas de PEG.

Al alcanzar las mayores concentraciones de tensioactivo empleadas parece que se forman agregados de gran tamaño que decantan coincidiendo con el aumento de potencial ζ hacia valores cercanos a los de DSPEPEG. Mientras que los agregados de gran tamaño decantan, se mantienen en suspensión los agregados de tamaños semejantes o ligeramente inferiores que los de las micelas poliméricas.

En cuanto a la adsorción sobre una superficie sólida cargada negativamente, en todos los sistemas se ha mejorado ligeramente la adsorción en relación a la correspondiente al polímero puro por la adición del tensioactivo. Sin embargo, en estos sistemas no se encuentra una dependencia clara de la cantidad de material adsorbido con la concentración del tensioactivo ni se encuentran grandes variaciones de espesor entre unas mezclas y otras. Este comportamiento en la adsorción se debe al pequeño tamaño del polímero de estudio y a que la adsorción no está favorecida por las interacciones electrostáticas, estando posiblemente mediada por la formación de enlaces de hidrógeno entre los oxígenos en las cadenas de PEG y los grupos silanol no disociados del sustrato.

En los sistemas constituidos por LESS y SLMi aunque no llevan a grandes cantidades de material adsorbido sobre la superficie se encuentran a algunas concentraciones unos máximos de adsorción que coinciden con concentraciones de tensioactivo a las que aunque no se observan importantes desviaciones en los diámetros hidrodinámicos sí se pueden intuir en la intensidad de luz dispersada. Este comportamiento puede atribuirse a posibles transiciones de fase que ocurran al modificar la concentración de tensioactivo. El sistema DSPEPEG-CB, con un comportamiento similar en disolución a las otras dos mezclas binarias, muestra la aparición de un mínimo en la adsorción en la región donde se observan cambios en los experimentos de DLS.

Por último, hay que comentar que en todos los casos los valores de viscoelasticidad obtenidos indican que las capas adsorbidas sobre superficies sólidas tienen un comportamiento tipo gel.

4.6. BIBLIOGRAFÍA

1. Goddard, E. D., Polymer-Surfactant Interaction Part I. Uncharged Water-Soluble Polymers and Charged Surfactants. *Colloids Surf.* **1986**, 19, 255.
2. López-Esparza, R.; Guedeau-Boudeville, M.-A.; Gambina, Y.; Rodríguez-Beas, C.; Maldonado, A.; Urbach, W., Interaction between poly(ethylene glycol) and two surfactants investigated by diffusion coefficient measurements. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 300, 105.
3. Zanette, D.; Frescura, V. L. A., Ideal Mixing of Polymer-Surfactant Complexes of Polyethylene Oxide and Sodium Dodecyl Sulfate Plus Sodium Dodecanoate. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 213, 379.
4. Rizzatti, I. M.; Zanette, D. R.; Zanette, D., Construction of Surfactant-Membrane Electrodes Selective for Sodium Dodecyl Sulfate in Poly(ethylene oxide)-Surfactant Mixtures. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 491.
5. Olofsson, G.; Wang, G., Interactions between surfactants and uncharged polymers in aqueous solution studied by microcalorimetry. *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 527.
6. Shang, B. Z.; Wang, Z.; Larson, R. G., Molecular Dynamics Simulation of Interactions between a Sodium Dodecyl Sulfate Micelle and a Poly(Ethylene Oxide) Polymer. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 2888.
7. Harris, J. M., *Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications*. Plenum Press: New York, 1992.
8. Goddard, E. D.; Gruber, J. V., *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*. Marcel Dekker, Inc.: Basilea, 1999.
9. Burt, H. M.; Zhang, X. C.; Toleikis, P.; Embree, L.; Hunter, W. L., Development of copolymers of poly(D,L-lactide) and methoxypolyethylene glycol as micellar carriers of paclitaxel. *Colloids Surf. B* **1999**, 16, 161.
10. Riley, T.; Govender, T.; Stolnik, S.; Xiong, C. D.; Garnett, M. C.; Illum, L.; Davis, S. S., Colloidal stability and drug incorporation aspects of micellar-like PLA-PEG nanoparticles. *Colloids Surf. B* **1999**, 16, 147.

11. Tupker, R. A.; Bunte, E. E.; Fidler, V.; Wiechers, J. W.; Coenraads, P. J., Irritancy ranking of anionic detergents using one-time occlusive, repeated occlusive and repeated open tests. *Contact Dermatitis* **1999**, 40, 316.
12. Guzmán, E.; Ritacco, H. A.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Growth of Polyelectrolyte Layers Formed by Poly(4-styrenesulfonate sodium salt) and Two Different Polycations: New Insights from Study of Adsorption Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 15474.
13. Grzadka, E., Influence of surfactants on the adsorption and elektrokinetic properties of the system: guar gum/manganese dioxide. *Cellulose* **2013**, 20, 1313.
14. Balomenou, I.; Bokias, G., Water-Soluble Complexes between Cationic Surfactants and Comb-Type Copolymers Consisting of an Anionic Backbone and Hydrophilic Nonionic Poly(N,N-dimethylacrylamide) Side Chains. *Langmuir* **2005**, 21, 9038.
15. Regismond, S. T. A.; Winnik, F. M.; Goddard, E. D., Surface viscoelasticity in mixed polycation anionic surfactant systems studied by a simple test. *Colloids Surf. A* **1996** 119, 221.
16. Trabelsi, S.; Raspaud, E.; Langevin, D., Aggregate formation in aqueous solutions of carboxymethylcellulose and cationic surfactants. *Langmuir* **2007**, 23, 10053.
17. Sharipova, A.; Aidarova, S.; Cernoch, P.; Miller, R., Effect of surfactant hydrophobicity on the interfacial properties of polyallylamine hydrochloride/sodium alkylsulphate at water/hexane interface. *Colloids Surf. A* **2013**, 438, 141.
18. Piculell, L.; Lindman, B., Association and Segregation in Aqueous Polymer/Polymer, Polymer/Surfactant, and Surfactant/Surfactant Mixtures: Similarities and Differences. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, 41, 149.
19. Woo, S. Y.; Lee, H., Molecular Dynamics Studies of PEGylated alpha-Helical Coiled Coils and Their Self-Assembled Micelles. *Langmuir* **2014**, 30, 8848.
20. Arleth, L.; Ashok, B.; Onyuksel, H.; Thiagarajan, P.; Jacob, J.; Hjelm, R. P., Detailed structure of hairy mixed micelles formed by phosphatidylcholine and PEGylated phospholipids in aqueous media. *Langmuir* **2005**, 21, 3279.
21. Hourdet, D.; L'alloret, F.; Durand, A.; Lafuma, F.; Audebert, R.; Cotton, J.-P., Small-Angle Neutron Scattering Study of Microphase Separation in Thermoassociative Copolymers. *Macromolecules* **1998**, 31, 5323.
22. Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B., Formation of polyelectrolyte-surfactant complexes on surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 123–126, 105.
23. Brown, W.; Fundin, J.; Miguel, M. D., Poly(ethylene Oxide)-Sodium Dodecyl-Sulfate Interactions Studied Using Static and Dynamic Light-Scattering. *Macromolecules* **1992**, 25, 7192.
24. Shang, B. Z.; Wang, Z. W.; Larson, R. G., Molecular dynamics simulation of interactions between a sodium dodecyl sulfate micelle and a poly(ethylene oxide) polymer. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 2888.
25. Barbosa, A. M.; Santos, I. J. B.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, M. D. H.; Teixeira, A.; da Silva, L. H. M., Microcalorimetric and SAXS Determination of PEO-SDS Interactions: The Effect of Cosolutes Formed by Ions. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 11967.
26. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Cazeneuve, C.; Luengo, G. S.; Rubio, R. G., Adsorption of Conditioning Polymers on Solid Substrates with Different Charge Density. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2011**, 3, 3181.
27. Terada, E.; Samoshina, Y.; Nylander, T.; Lindman, B., Adsorption of Cationic Cellulose Derivative/Anionic Surfactant Complexes onto Solid Surfaces. II. Hydrophobized Silica Surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, 6692.
28. Terada, E.; Samoshina, Y.; Lindman, T. N. B., Adsorption of Cationic Cellulose Derivatives/Anionic Surfactant Complexes onto Solid Surfaces. I. Silica Surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, 1753.
29. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons: Chichester, 2002.

30. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Luengo, G. S.; Rubio, R. G., Effect of the molecular structure on the adsorption of conditioning polyelectrolytes on solid substrates. *Colloids Surf. A* **2011**, 375, 209.
31. Vörös, J., The Density and Refractive Index of Adsorbing Protein Layers. *Biophys. J.* **2004**, 87, 553.
32. Guzmán, E.; Ortega, F.; Prolongo, M. G.; Starov, V. M.; Rubio, R. G., Influence of the molecular architecture on the adsorption onto solid surfaces: comb-like polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 16416.
33. Lee, S.; Zürcher, S.; Dorcier, A.; Luengo, G. S.; Spencer, N. D., Adsorption and Lubricating Properties of Poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) on Human-Hair Surfaces. *ACS Appl. Mat. Interface* **2009**, 1, 1938.
34. Fainerman, V. B.; Mobius, D.; Miller, R., *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*. Elsevier: Amsterdam, 2001.
35. Fainerman, V. B.; Miller, R.; Wüstneck, R.; Makievski, A. V., Adsorption Isotherm and Surface Tension Equation for a Surfactant with Changing Partial Molar Area. 1. Ideal Surface Layer. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7669.
36. Fainerman, V. B.; Miller, R.; Wüstneck, R., Adsorption Isotherm and Surface Tension Equation for a Surfactant with Changing Partial Molar Area. 2. Nonideal Surface Layer. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6479.
37. Fainerman, V. B.; Miller, R.; Aksenenko, E. V.; Makievski, A. V.; Krägel, J.; Loglio, G.; Liggieri, L., Effect of surfactant interfacial orientation/aggregation on adsorption dynamics. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, 86, 83.
38. Fainerman, V. B.; Lucassen-Reynders, E. H.; Miller, R., Adsorption of surfactants and proteins at fluid interfaces. *Colloids Surf. A* **1998**, 143, 141.
39. Miller, R.; Aksenenko, E. V.; Liggieri, L.; Ravera, F.; Ferrari, M.; Fainerman, V. B., Effect of the Reorientation of Oxyethylated Alcohol Molecules within the Surface Layer on Equilibrium and Dynamic Surface Pressure. *Langmuir* **1999**, 15, 1328.
40. Ritacco, H. A.; Fainerman, V. B.; Ortega, F.; Rubio, R. G.; Ivanova, N.; Starov, V. M., Equilibrium and dynamic surface properties of trisiloxane aqueous solutions. Part 2. Theory and comparison with experiment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 365, 204-209.
41. Ritacco, H. A.; Ortega, F.; Rubio, R. G.; Ivanova, N.; Starov, V. M., Equilibrium and dynamic surface properties of trisiloxane aqueous solutions: Part 1. Experimental results. *Colloids Surf. A* **2010**, 365, 199.
42. Cock, L. J. D.; Wever, O. D.; Vlierberghe, S. V.; Vanderleyden, E.; Dubruel, P.; Vos, F. D.; Vervae, C.; Remon, J. P.; Geest, B. G. D., Engineered (hep/pARG)2 polyelectrolyte capsules for sustained release of bioactive TGF- β 1. *Soft Matter* **2012**, 8, 1146.
43. Asnacios, A.; Langevin, D.; Argillier, J. F., Mixed monolayers of cationic surfactants and anionic polymers at the air-water interface: Surface tension and ellipsometry studies. *Eur. Phys. J. B* **1998**, 5, 905.
44. Dan, A.; Kotsmar, C.; Ferri, J. K.; Javadi, A.; Karbaschi, M.; Krägel, J.; Wüstneck, R.; Miller, R., Mixed protein-surfactant adsorption layers formed in a sequential and simultaneous way at water-air and water-oil interfaces. *Soft Matter* **2012**, 8, 6057.
45. Dan, A.; Wüstneck, R.; Krägel, J.; Aksenenko, E. V.; Fainerman, V. B.; Miller, R., Adsorption and Dilational Rheology of Mixed β -Casein/DoTAB Layers Formed by Sequential and Simultaneous Adsorption at the Water/Hexane Interface. *Langmuir* **2013**, 29, 2233.
46. Guzmán, E.; Santini, E.; Benedetti, A.; Ravera, F.; Ferrari, M.; Liggieri, L., Surfactant Induced Complex Formation and Their Effects on the Interfacial Properties of Seawater. *Colloids Surf. B* **2014**, doi: 10.1016/j.colsurfb.2014.10.010.
47. Maestro, A.; Kotsmar, C.; Javadi, A.; Miller, R.; Ortega, F.; Rubio, R. n. G., Adsorption of β -Casein-Surfactant Mixed Layers at the Air-Water Interface Evaluated by Interfacial Rheology. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 4898.
48. Miller, R.; Fainerman, V. B.; Makievski, A. V.; Kragel, J.; Grigoriev, D. O.; Kazakov, V. N.; Sinyachenko, O. V., Dynamics of protein and mixed protein/surfactant adsorption layers at the water/fluid interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, 86, 39.

49. Fainerman, V. B.; Lucassen-Reynders, E. H.; Miller, R., Description of the adsorption behaviour of proteins at water/fluid interfaces in the framework of a two-dimensional solution model. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, 106, 237.
50. Fainerman, V. B.; Zholob, S. A.; Leser, M. E.; Michel, M.; Miller, R., Adsorption from Mixed Ionic Surfactant/Protein Solutions: Analysis of Ion Binding. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 16780.
51. Miller, R.; Fainerman, V. B.; Kovalchuk, V. I.; Grigoriev, D. O.; Leser, M. E.; Michel, M., Composite interfacial layers containing micro-size and nano-size particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 128-130, 17.
52. Kotsmar, C.; Krägel, J.; Kovalchuk, V. I.; Aksenenko, E. V.; Fainerman, V. B.; Miller, R., Dilation and Shear Rheology of Mixed β -Casein/Surfactant Adsorption Layers. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 113, 103.
53. Kotsmar, C.; Pradines, V.; Alahverdijeva, V. S.; Aksenenko, E. V.; Fainerman, V. B.; Kovalchuk, V. I.; Krägel, J.; Leser, M. E.; Noskov, B. A.; Miller, R., Thermodynamics, adsorption kinetics and rheology of mixed protein–surfactant interfacial layers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, 150, 41.

***CAPÍTULO 5: MEZCLAS
DE UN DERIVADO DE
QUITOSANO CON
TENSIOACTIVOS DE
INTERÉS COSMÉTICO***

En este *Capítulo* se estudia la interacción de un biopolímero derivado del quitosano con tres tensioactivos de interés cosmético. Los tensioactivos de estudio son los ya utilizados en los estudios recogidos en el *Capítulo 4*: lauriléter sulfato sódico (LESS), cocoil betaína (CB) y lauroil metilisetonato sódico (SLMI).

El quitosano es un polímero natural (aminopolisacárido) derivado general de la N-deacetilación de la quitina (segundo polisacárido más abundante en la naturaleza).¹ Siendo un copolímero lineal de 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranososa y 2-acetoamida-2-desoxi-D-glucopiranososa unidas por enlace α (1 \rightarrow 4), siendo el número de estos últimos monómeros (grado de acetilación) lo que determina múltiples propiedades del quitosano como puede ser su solubilidad en agua.² El quitosano en general es un compuesto insoluble en agua a un pH superior a su pK_a o en aquellos casos donde el grado de acetilación es muy elevado. El creciente interés en el uso de quitosano en diversos campos tecnológicos e industriales radica en su fácil obtención como subproducto de la industria alimenticia debido a los altos contenidos de este material en el exoesqueleto de los crustáceos.¹ Esto ha provocado que su extracción sea económicamente rentable. Además sus particulares propiedades fisicoquímicas (reactividad de grupos hidroxilo y amino, agente quelante de metales de transición) y biológicas (bioactividad, biocompatibilidad, inocuidad) han conducido al desarrollo de aplicaciones de este polímero en tratamiento de aguas residuales, sustrato para medios de cultivo celular, sistemas para la liberación controlada de fármacos o vendajes.³⁻⁷ Sin embargo, su origen mayoritariamente animal ha limitado su aplicación en industrias como la cosmética debido a posibles efectos de transmisión de patógenos.

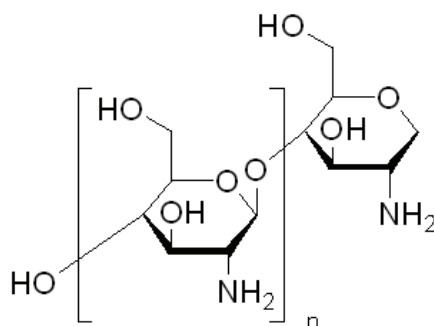


Figura 5. 1: Fórmula molecular del quitosano desacetilado.

En este *Capítulo* se explorará la aplicación de polisacáridos derivados del quitosano de origen no animal, en concreto se usará un quitosano succinamida (de ahora en adelante simplemente Quitosano), siendo un derivado natural del quitosano y del ácido succínico anhidro. Este polímero se puede considerar un copolímero lineal donde a la estructura molecular del quitosano se añade un nuevo tipo de monómeros donde el ácido succínico se une al grupo amino formando un enlace de tipo amida. Siendo de este modo un biopolímero zwitteriónico con grupos amino y carboxilatos a lo largo de un esqueleto consistente en un polisacárido (ver estructura en la *Tabla 2.1* del *Capítulo 2*). La inclusión de grupo hidrofílicos, en este caso la succinamida, a lo largo de la estructura del polisacárido permite mejorar la solubilidad del quitosano en agua.⁸ De esta forma se consigue adaptar el uso de quitosanos a aplicaciones en las que no es posible utilizar pHs muy bajos como las aplicaciones biológicas.

El quitosano aquí utilizado es un producto vegetal y libre de organismos modificados genéticamente extraído de un hongo comestible *Agaricus Bisporus*. Su origen renovable presenta una ventaja frente al quitosano obtenido a partir de especies marinas, aunque desde el punto de vista práctico su obtención presenta mayores dificultades.^{1,9}

En el aspecto cosmético, el quitosano estudiado se presenta como una alternativa a las siliconas utilizadas en los productos capilares por su capacidad hidratante y agente de esparcimiento. La mayor ventaja que presenta el quitosano frente a los productos sintéticos tradicionalmente utilizados en formulaciones cosméticas es su biodegradabilidad. Este polímero mejora las propiedades de mojado de las formulaciones, siendo además un agente espumante que permite la formación de espumas estables y cremosas, de tacto agradable.¹⁰ Este último aspecto, junto a sus beneficios hidratantes y como agente acondicionador convierte al quitosano en un ingrediente adecuado para aplicaciones de limpieza y posterior aclarado tales como champús o tratamientos acondicionantes. Siendo una ventaja adicional del uso de este polisacárido, el hecho de que los productos obtenidos tendrán un carácter hipoalérgico.¹¹

El estudio de las mezclas Quitosano-tensioactivo desarrollado en este *Capítulo*, presenta una estructura análoga a la de los *Capítulos 3 y 4*, dividiéndose el estudio de cada sistema en el análisis de los resultados obtenidos para la caracterización de los sistemas en disolución realizados mediante medidas de potencial ζ y dispersión de luz dinámica, DLS, para posteriormente pasar al estudio de la adsorción desde la disolución a una superficie sólida, analizando para ello la cantidad de material adsorbido mediante elipsometría y la topografía de los depósitos obtenidos mediante imágenes de AFM en modo de sémico-contacto. Una de las novedades que presenta el estudio presentado en el presente *Capítulo* radica en que el polisacárido estudiado presenta una naturaleza zwitteriónica, en contraste con la mayoría de los estudios existentes en la literatura donde se estudia la interacción de derivados catiónicos o aniónicos de la celulosa con tensioactivos de carga opuesta.¹²⁻¹⁷

5.1. QUITOSANO-LESS

5.1.1. Estudio de mezclas QUITOSANO-LESS en disolución

La Figura 5. 2 muestra la variación del potencial ζ con la concentración de LESS para las mezclas Quitosano-LESS. Se observa que independientemente de la concentración de LESS, la mezcla polímero-tensioactivo muestra valores de potencial ζ más negativos que para el polímero puro (-17.7 mV). Este comportamiento se podría justificar considerando que la interacción entre el quitosano y el LESS ocurre por la interacción hidrofóbica entre las colas hidrofóbicas del tensioactivo y el esqueleto hidrocarbonado del aminopolisacárido, conduciendo de este modo a la formación de agregados con carga más negativa que el polímero original. Este tipo de fenómenos se denominan supercarga, habiendo sido este tipo de comportamientos descritos en la literatura para diferentes sistemas constituidos por mezcla de partículas y tensioactivos, pero hasta ahora no se ha descrito para sistemas formados por polielectrolitos y tensioactivos.^{18, 19} Analizando en detalle los resultados experimentales se observa que para las concentraciones de LESS más bajas el potencial ζ va disminuyendo de manera uniforme con el aumento de concentración de tensioactivo. Sin embargo, para aquellas mezclas con

fracciones en masa de tensioactivo comprendidas entre 10^{-7} g/g y 10^{-5} g/g, el valor del potencial se mantiene constante, volviendo a disminuir a concentraciones de tensioactivo superiores 10^{-5} g/g.

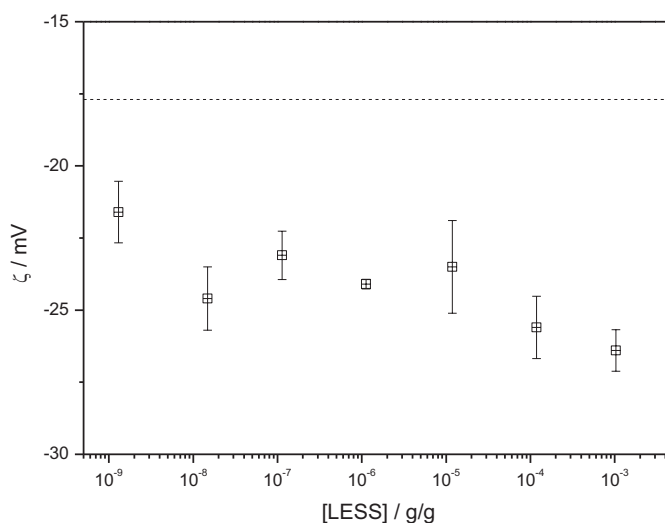


Figura 5. 2: Dependencia del potencial ζ con la concentración de tensioactivo para el sistema Quitosano-LESS. La línea de puntos corresponde al valor de potencial ζ para el Quitosano puro.

Una vez confirmada la formación de agregados polímero-tensioactivo, se ha caracterizado el tamaño de los complejos formados en las mezclas Quitosano-tensioactivo utilizando DLS. Cuando se analizan los datos para el Quitosano puro se observó la existencia de dos poblaciones con tamaños: 20 nm (con una anchura a media altura en torno a 8 nm) y 700 nm (con anchura a media altura en torno a 350nm), respectivamente. La primera distribución se podría asociar a cadenas poliméricas aisladas o agregados de las mismas constituidos por un reducido número de cadenas de Quitosano. La segunda distribución posiblemente indica la existencia de agregados multicadena de quitosano. La relación entre las áreas de estas distribuciones es de 0.003, siendo mayoritaria la componente de mayor tamaño. Sin embargo este hecho no significa necesariamente que la mayoría de las cadenas poliméricas se encuentren formando agregados de gran tamaño, ya que la dispersión de luz es más intensa en las partículas de gran tamaño y disminuye con la reducción de las dimensiones de los agregados. Estos resultados ponen de manifiesto que el Quitosano de partida ya se encuentra formando agregados. Esta formación de agregados podría verse favorecida por la tendencia de los quitosanos a formar enlaces de hidrógeno inter-moleculares que conducen a la formación de asociaciones supramoleculares.²⁰

En la Figura 5. 3 se representa el diámetro hidrodinámico de los complejos Quitosano-LESS formados para cada una de las concentraciones de tensioactivo estudiadas. En todo el intervalo de concentraciones se ha encontrado una distribución de tamaño centrada en valores próximos a 700 nm con anchuras considerablemente grandes, como se observa de las barras de error mostradas en la Figura. Las distribuciones están comprendidas entre valores que van desde 400 nm hasta 1 μ m, lo que indica que se forman agregados supramolecular de una gran variedad de tamaños. Para algunas concentraciones de LESS se ha encontrado además, otra distribución con tamaños más pequeños.

Concretamente, en el caso de las mezclas que contienen una fracción en masa de LESS de 10^{-3} g/g, esta distribución se centra en 15 nm (con una anchura a media altura de 4 nm), mientras que para 10^{-7} g/g se centra en 20 nm (con una anchura a media altura de 12 nm).

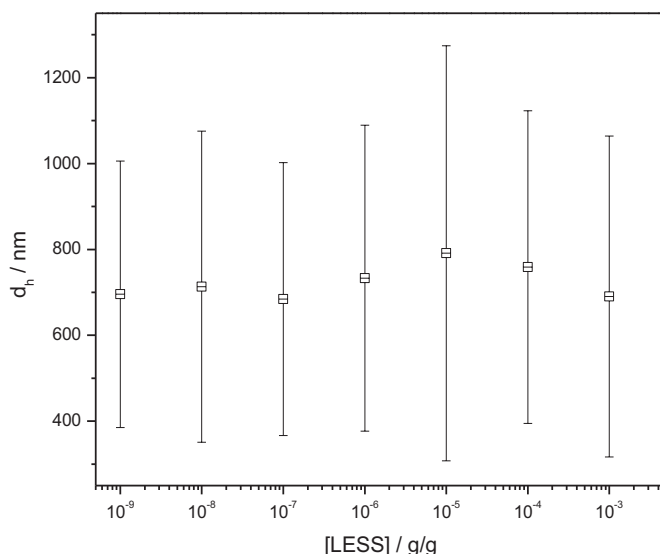


Figura 5. 3: Dependencia del diámetro hidrodinámico, d_h , con la concentración de LESS. Las barras de error están referidas a la anchura a media altura de la distribución de tamaño.

Debido a la gran anchura de las distribuciones, es difícil apreciar ninguna variación de tamaño de los complejos con la concentración del tensioactivo de los resultados de DLS. Sin embargo, un análisis de la intensidad de luz dispersada en función de la concentración de tensioactivo (ver Figura 5. 4) permite obtener información desde un punto de vista cualitativo de las dimensiones de los complejos en disolución. El estudio de la intensidad de luz dispersada por la muestras confirma la existencia de comportamientos alejados de la tendencia general para aquellas mezclas con fracciones en masa de LESS 10^{-7} g/g y para 10^{-3} g/g. Para la fracción en masa de 10^{-3} g/g de LESS se observa un descenso en la intensidad de luz dispersada que puede relacionarse con un descenso en el número de agregados de gran tamaño en favor del aumento de número de agregados de tamaño pequeño. Un efecto similar, aunque a escala más reducida, se observa para la fracción en masa correspondiente a 10^{-7} g/g.

La formación de los complejos polisacárido-tensioactivo tiene lugar habitualmente por ensamblaje del tensioactivo sobre las cadenas del polisacárido.²¹ Teniendo en cuenta los diámetros hidrodinámicos obtenidos mediante DLS y fijándonos en la distribución de tamaño centrada en 700 nm que aparece para todas las mezclas Quitosano-LESS similar a la distribución que muestra el Quitosano puro, se puede decir que en las mezclas polímero-tensioactivo pueden ocurrir dos asociaciones distintas. Por un lado, el tensioactivo se dispone alrededor de los agregados de Quitosano de gran tamaño, interaccionando hidrofóbicamente con ellos, lo que justifica que el tamaño de los agregados se mantenga casi invariable al añadir el tensioactivo. Por otro lado, se observa que al añadir el tensioactivo

desaparece la distribución de tamaños centrada en 15 nm que aparecía para el Quitosano puro. Esto sugiere que el tensioactivo se dispone sobre las cadenas poliméricas actuando como unión entre ellas favoreciendo la formación de agregados polímero-tensioactivo de un tamaño semejante a los agregados que forma el Quitosano puro. De este modo tendremos en disolución dos tipos de complejos: agregados de Quitosano recubiertos de LESS con muy poca cantidad de tensioactivo en su interior y agregados Quitosano-LESS que contendrán una mayor cantidad de tensioactivo ya que además de recubrir los agregados se sitúan en el interior de ellos actuando de puentes entre las cadenas de Quitosano. La aparición de regiones características en las dimensiones de los permite suponer cambios en la estructura de los mismos, o el paso a través de distintas fases a medida que se aumenta la concentración de tensioactivo.²²

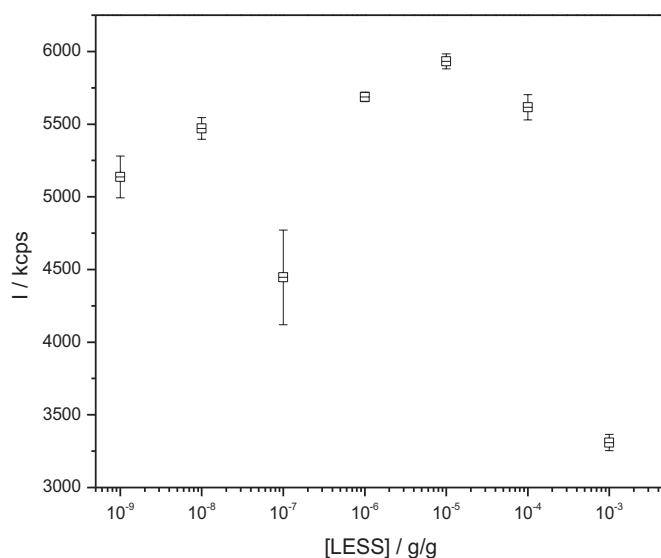


Figura 5. 4: Dependencia con la concentración de LESS de la intensidad de luz dispersada por los agregados formados en las mezclas Quitosano-LESS.

Poniendo en común los resultados obtenidos mediante los experimentos de DLS y las medidas de potencial ζ se puede concluir que a pesar de obtener agregados con diámetros hidrodinámicos semejantes a los obtenidos para el Quitosano puro, el cambio del potencial ζ al añadir el tensioactivo en relación al valor encontrado para el polímero puro permite justificarla interacción existente entre polímero y tensioactivo.. De esta manera, las diferentes regiones de interacción quitosano-tensioactivo anteriormente encontradas en los resultados de potencial ζ podrían ser justificadas considerando que para las concentraciones más bajas de LESS (fracciones en masa de tensioactivo 10⁻⁹-10⁻⁸ g/g), el potencial se hace más negativo que el correspondiente al quitosano debido a que el tensioactivo aniónico se disponen alrededor de las cadenas de polisacárido con las cabezas cargadas expuestas hacia la disolución. Al aumentar la concentración de LESS el potencial ζ se mantiene invariable con la concentración de tensioactivo, en esta región posiblemente la región externa de los agregados se encuentra saturada de tensioactivo y no existe espacio para que más moléculas de tensioactivo se puedan adsorber en la zona exterior de los agregados. Sin embargo, es posible considerar que las

moléculas de tensioactivo pueden introducirse en la región interior de los agregados no afectando al valor de potencial ζ . Al llegar a altas concentraciones de tensioactivo, éste parece favorecer la división de los macroagregados en agregados de dimensiones más pequeñas, formados por unas pocas cadenas poliméricas. Este efecto se podría justificar considerando que la interacción del tensioactivo con el polisacárido ocurre mediante interacciones hidrofóbicas, dejando expuestas las cargas. El incremento del número de moléculas de tensioactivo asociadas al polímero puede provocar que la repulsión electrostática debida a las cargas negativas sea tan grande que los agregados se puedan romper en otros más pequeños. De este modo, al quedar totalmente rodeadas las cadenas de quitosano por tensioactivo aniónico se puede justificar el incremento de la densidad de carga superficial, justificándose así conjuntamente los resultados de potencial ζ y DLS. El comportamiento anómalo encontrado para las mezclas con una fracción en masa de LESS de 10^{-7} g/g, podría estar relacionada con cambios conformacionales asociados a la formación de fases de naturaleza diversa. Sin embargo una discusión en detalle de este aspecto requeriría de estudios estructurales mediante técnicas de dispersión de rayos X (SAXS) y neutrones (SANS), junto al correspondiente estudio termodinámico.

5.1.2. Adsorción en la interfase sólido/líquido

En la Figura 5. 5 se ha representado la dependencia con la concentración de tensioactivo de la cantidad de materia adsorbida en forma de espesor óptico (h_{op}) obtenido mediante experimentos de elipsometría. Los resultados muestran un ligero aumento de la cantidad de materia adsorbida al añadir el tensioactivo respecto a la cantidad de materia adsorbida para el polímero puro (2nm), para todo el intervalo de concentraciones de tensioactivo estudiado, observándose dos picos en la dependencia del espesor con la concentración de LESS. El primero para una fracción en masa de 10^{-6} g/g de LESS, concentración para la cual la adsorción alcanza valores de en torno a 20 nm, Observándose al alcanzar una concentración correspondiente a una fracción en masa de 10^{-3} g/g de tensioactivo que la cantidad de materia adsorbida aumenta drásticamente hasta alcanzar un valor de 50 nm.

El sistema estudiado trata de nuevo la adsorción de complejos con de densidad de carga negativa sobre un sustrato sólido con carga negativa. Teniendo en cuenta que el potencial ζ del quitosano puro presenta un valor negativo, se puede deducir que la cadena del quitosano presenta un mayor número de grupos succinamida que amino. A pesar de este hecho, si al pH de trabajo parte de los grupos amino se encontraran protonados podría darse la adsorción del polímero a través de interacciones electrostáticas entre los grupos aminos y la superficie. Por otro lado, los quitosanos, como ocurre con todos los polisacáridos, presentan en la cadena polimérica un gran número de grupos hidroxilo. Estos grupos podrían contribuir a la adsorción por la formación de enlaces de hidrógeno con los grupos silanol no disociados presentes en la superficie. De este modo, la adsorción de los complejos polímero-tensioactivo con carga negativa sobre el sustrato cargado también negativamente, se vería favorecida por el incremento de entropía producido por un lado por la liberación de contraiones debida a la interacción entre los grupos aminos y la superficie, y por otro lado por la liberación de agua ocasionada por la formación de enlaces de hidrógeno. Este último aspecto sería similar a lo que ocurriría en los complejos DSPEPEG-tensioactivo estudiados en el *Capítulo 4*. De este modo las contribuciones a la adsorción que provocan el incremento de entropía del sistema permitirían compensar las fuerzas repulsivas debido a que la carga de complejos y superficie sea del mismo signo,^{23 24 25} conduciendo a la adsorción de los complejos.

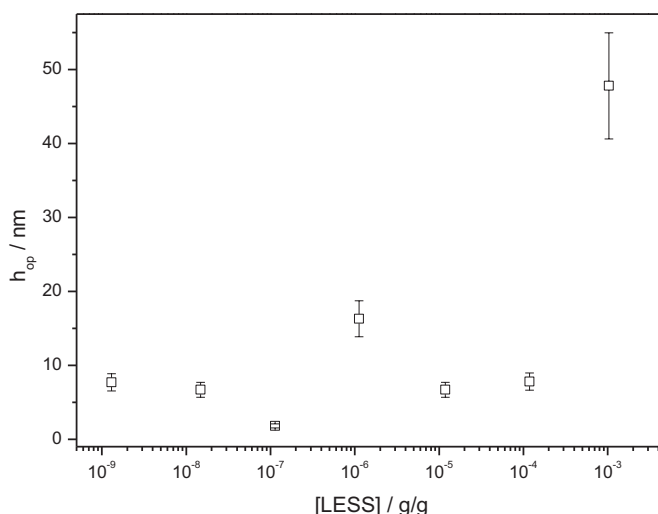


Figura 5. 5: Variación de la cantidad de materia adsorbida sobre una superficie sólida, obtenida en forma de h_{op} , con la concentración de tensioactivo.

En la adsorción de complejos polisacáridos-tensioactivo sobre superficies sólidas es habitual encontrar un máximo adsorción en las proximidades de las condiciones de separación de fases.^{26, 27} Posteriormente se produce un incremento de solubilidad de los complejos debido a la asociación cooperativa de tensioactivo a los complejos formados, esto podría estar de acuerdo con la no variación de la carga superficial de los complejos. En este punto se produce una reducción del espesor de la capa adsorbida. Posteriormente, si se sigue aumentando la concentración de tensioactivo se llega de nuevo a una región en la que incrementa el espesor, en este punto la red de cargas negativas de los agregados determina su adsorción en la superficie en una forma donde las cadenas poliméricas se encuentran unidas por pocos puntos a la superficie. Esto ocurre ya que la red de carga negativa de los complejos hace que se produzca una expansión de la capa debido a que los complejos tienden a desorberse de la superficie. Este fenómeno se podría explicar considerando las contribuciones entrópicas a la adsorción. Si los complejos negativos permanecen unidos a la superficie, los grados de libertad traslacionales de los contraiones se encuentran altamente reducidos. Esto implicaría un coste entrópico que provoca la desorción de los complejos de la superficie incrementando el espesor de las capas, aunque la cinética de desorción es extremadamente lenta.^{26, 27, 28, 29, 30} Este comportamiento bien estudiado y descrito para diversos sistemas constituidos por mezclas de polisacáridos-tensioactivos como es el caso de mezclas de derivados de hidroxietilcelulosa sustituidos con grupos N,N-dimetil-N-dodecilamonio,^{26, 27} sugiere que quizás los máximos de adsorción encontrados para las fracciones en masa de 10^{-6} g/g y 10^{-3} g/g de LESS estén estrechamente relacionales con las transiciones de fase que puedan sufrir los complejos al modificar la concentración de tensioactivo.²² Estas transiciones de fase podrían explicar las intensidades de luz dispersada anómalas encontradas en DLS para ciertas fracciones en masa de tensioactivo.

En la Figura 5. 6 se muestra algunas imágenes obtenidas mediante AFM para algunas de las mezclas Quitosano-LESS estudiadas.

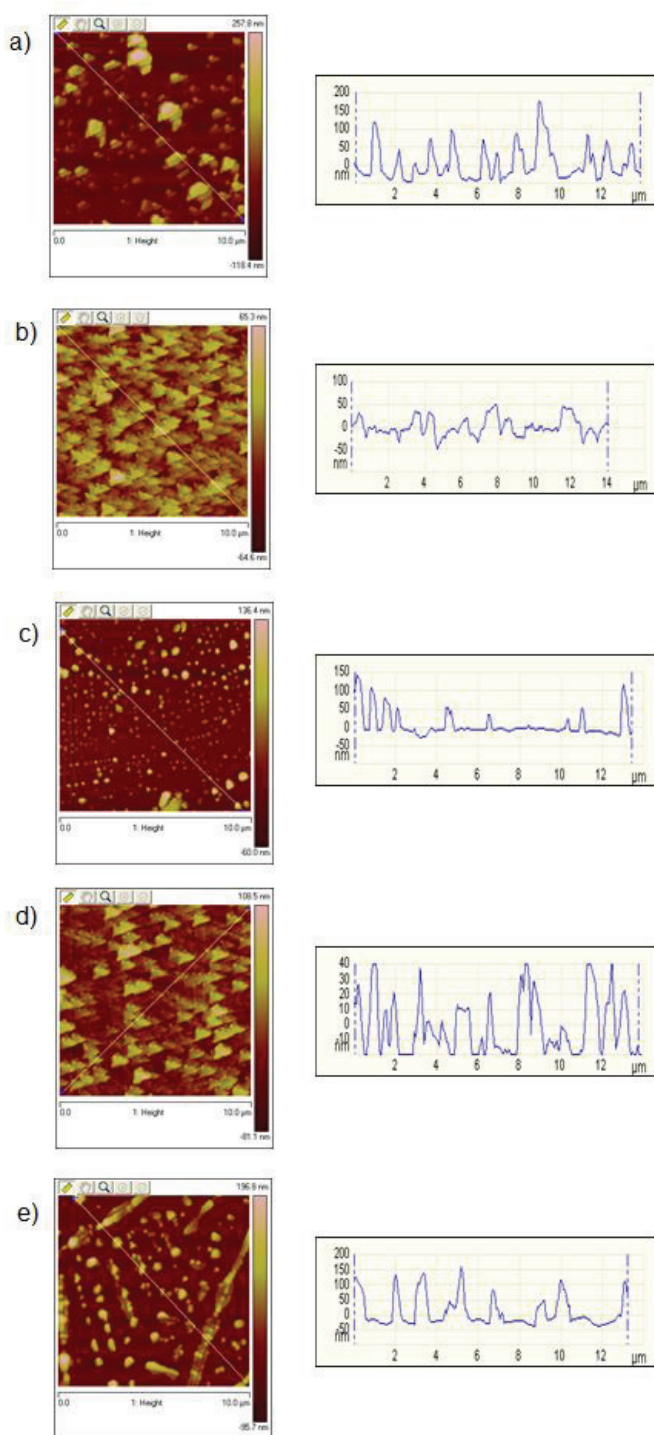


Figura 5. 6: Imágenes de AFM obtenidas en modo tapping para las mezclas Qitosano-LESS con diferentes fracciones en masa del tensioactivo: a) 10^{-3} g/g, b) 10^{-4} g/g, c) 10^{-7} g/g, d) 10^{-8} g/g y e) 10^{-9} g/g.

La Figura 5. 6. a se corresponde con la mayor concentración de tensioactivo estudiada y en ella se observa una cantidad de material adsorbido superior a la que encontrada en el resto de las muestras, como se espera de los espesores ópticos mostrados en la Figura 5. 5. La Figura 5. 6. b y Figura 5. 6. d corresponden a las fracciones en masa 10^{-4} g/g y 10^{-8} g/g respectivamente y muestran unos espesores y morfología similares. La imagen correspondiente a 10^{-9} g/g (Figura 5. 6. e) presenta unos espesores mayores pero sin embargo se observa una menor cobertura de la superficie. Por último, para imagen correspondiente a una fracción en masa de 10^{-7} g/g presenta la menor adsorción sobre la superficie sólida. Estos resultados son compatibles con los obtenidos mediante elipsometría mostrados en la Figura 5. 5.

Para el estudio sobre la interfase sólido/líquido de las mezclas quitosano-tensioactivo no ha sido posible llegar a un correcto análisis de los datos obtenidos mediante microbalanza disipativa de cuarzo (D-QCM), muy probablemente atribuido a la gran heterogeneidad de la superficie de las capas depositadas.^{31 32} Éste efecto es acusado debido al gran tamaño de los complejos Quitosano-tensioactivo formados (ver *Apéndice A*). Prescindir de los experimentos de D-QCM supone además de prescindir de los espesores acústicos de la capa adsorbida suprimir también la información sobre el contenido en agua de la capa depositada y la información obtenida sobre las propiedades viscoelásticas de la misma.

5.2. QUITOSANO-CB

5.2.1. Estudio de mezclas QUITOSANO-CB en disolución

La Figura 5. 7 muestra la dependencia con la concentración de CB del potencial ζ de las mezclas Quitosano-CB. Para la concentración de tensioactivo más baja de las estudiadas, el potencial ζ no presenta variación respecto al valor correspondiente al polímero puro. Al aumentar la concentración de tensioactivo se produce un descenso en el valor del potencial ζ . A partir de este mínimo, para concentraciones de tensioactivo moderadas, el valor del potencial ζ se va acercando progresivamente al del polímero puro hasta alcanzar su valor para una fracción en masa de tensioactivo de 10^{-5} g/g. Para las concentraciones más altas de tensioactivo, el valor de potencial ζ para las mezclas Quitosano-LESS se mantiene en un valor ligeramente inferior al correspondiente al del polímero puro.

En cuanto al tamaño de los complejos formados, en la Figura 5. 8 se muestran los diámetros hidrodinámicos obtenidos mediante DLS en función de la concentración de tensioactivo, donde se observa un tamaño prácticamente independiente de la concentración de CB. Hay que destacar que para la fracción en masa de 10^{-3} g/g de LESS, además de los agregados con el tamaño mostrado en la Figura, aparecen agregados con un tamaño inferior, entorno 19 nm (con una anchura a media altura de 13 nm). Lo que podría ser atribuido de nuevo la rotura de los agregados por la repulsión electrostática.

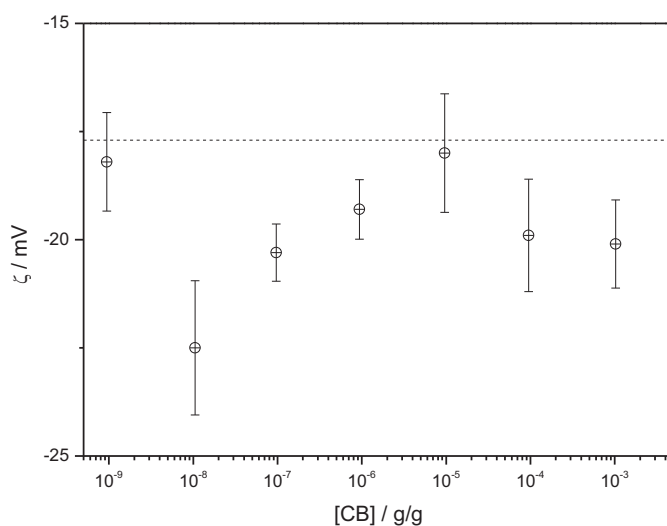


Figura 5. 7: Dependencia del potencial ζ con la concentración de tensioactivo para el sistema Quitosano-CB. La línea de puntos indica el valor de potencial ζ para el Quitosano puro.

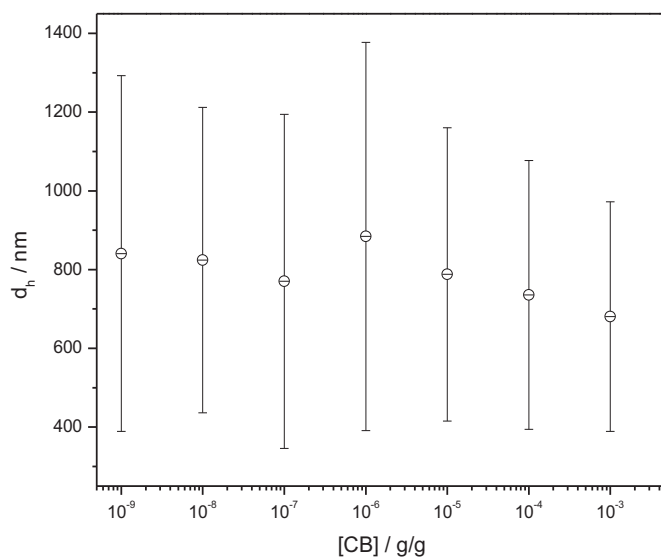


Figura 5. 8: Dependencia de d_h con la concentración de CB. Las barras de error están referidas a la anchura a media altura de la distribución de tamaño.

Debido a la dificultad de hacer una discusión sobre el tipo de agregados y la fenomenología que ocurre en disolución, para el sistema Quitosano-CB se ha tenido que recurrir también al estudio de la

dependencia de la intensidad dispersada por las disoluciones con la concentración de tensioactivo. La Figura 5. 9 representa la variación de la intensidad de la luz dispersada por los complejos Quitosano-CB con la concentración de CB. Los resultados de la intensidad dispersada apenas muestran variación con la concentración de tensioactivo hasta llegar a una concentración correspondiente a una fracción en masa de CB de 10^{-5} g/g, concentración a partir de la cual se observa la la intensidad de luz dispersada empieza a reducirse de manera progresiva, siendo este fenómeno especialmente evidente para la fracción en masa de tensioactivo de 10^{-3} g/g. Este hecho concuerda con la aparición de agregados de menor tamaño, de forma que la cantidad de agregados de gran tamaño va disminuyendo en favor de la aparición de los agregados de 20 nm que dispersan una menor cantidad de luz. Además se observa un ligero mínimo y máximo en la intensidad de luz dispersada para las fracciones en masa de 10^{-7} g/g y 10^{-5} g/g de CB que posteriormente se discutirá en relación con el espesor de la monocapa adsorbida

La formación de agregados parece seguir el mismo mecanismo que en el caso del sistema Quitosano-LESS (descrito en la *Sección 5.1.1*) de forma que el tensioactivo se sitúa alrededor de los agregados de Quitosano ya formados e interacciona sobre los agregados de pequeño tamaño que actúan como puentes de unión entre las distintas cadenas poliméricas.

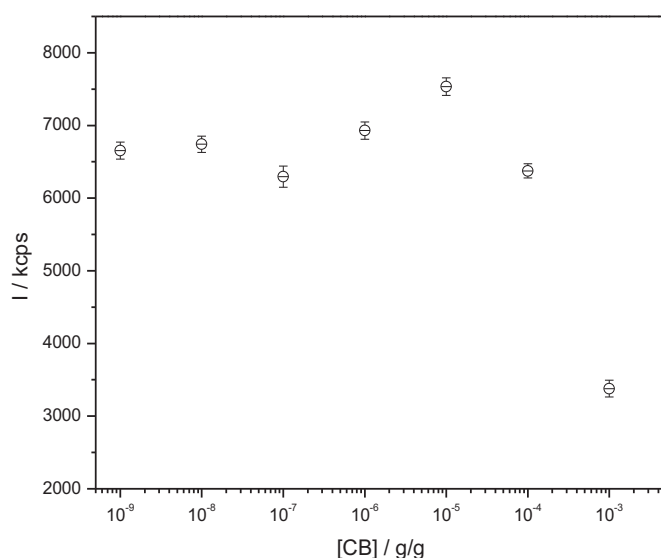


Figura 5. 9: Dependencia con la concentración de CB de la intensidad de luz dispersada por los agregados formados en las mezclas Quitosano-CB.

5.2.2. Adsorción en la interfase sólido/líquido

Para el estudio de la adsorción de los complejos sobre una superficie sólida cargada negativamente se han realizado las medidas de elipsometría de las mezclas Quitosano-CB para distintas concentraciones del tensioactivo. Estos resultados se muestran en la Figura 5. 10. Los resultados muestran a bajas concentraciones de tensioactivo una ligera mejora en la adsorción de los complejos

Quitosano-CB respecto al polímero puro. Al aumentar la concentración de tensioactivo el espesor de la capa adsorbida aumenta considerablemente hasta espesores de hasta 60 y 70 nm para fracciones en masa de CB de 10^{-5} y 10^{-3} g/g respectivamente. Para la fracción en masa correspondiente a 10^{-4} g/g de CB la adsorción mejora respecto al polímero puro, sin embargo presenta un valor inferior al correspondiente a las concentraciones de tensioactivo inmediatamente inferior y superior. Se puede observar también un pequeño máximo a la concentración correspondiente a una fracción en masa de 10^{-7} g/g. Los resultados de elipsometría están relacionados con los obtenidos mediante DLS de forma que cada máximo que aparece en la adsorción se corresponde con las concentraciones a las que aparecen intensidades de dispersión muestran un comportamiento que se aleja de la tendencia general. Estos máximos que aparecen a determinadas concentraciones de tensioactivo en la adsorción sobre la superficie sólida, podrían relacionarse con transiciones de fase de los complejos al modificar la concentración de tensioactivo.

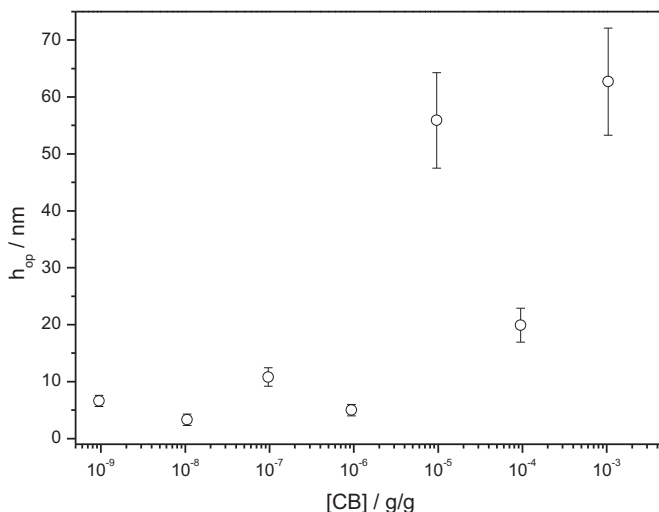


Figura 5. 10: Variación de la concentración de tensioactivo de la cantidad de materia adsorbida sobre una superficie sólida, obtenida como h_{op} para mezclas Quitosano-CB con una concentración fija de polímero.

En la Figura 5. 11 se muestran las imágenes de AFM correspondientes a distintas concentraciones de CB. Para las fracciones en masa de CB de 10^{-3} y 10^{-4} g/g (Figura 5. 11. a y Figura 5. 11. c) para las cuales se obtienen los mayores espesores de la capa adsorbida, se observa una estructura dendrítica. Para el resto de concentraciones en las que el espesor adsorbido es menor se observa una distribución de agregados sobre la superficie observándose un perfil de espesores más altos para las fracciones en masa de 10^{-4} y 10^{-7} g/g (Figura 5. 11. b y Figura 5. 11. d) que para 10^{-8} g/g (Figura 5. 11. e) siendo coherentes así estos resultados con las cantidades de material adsorbido que se han obtenido mediante experimentos de elipsometría (Figura 5. 10).

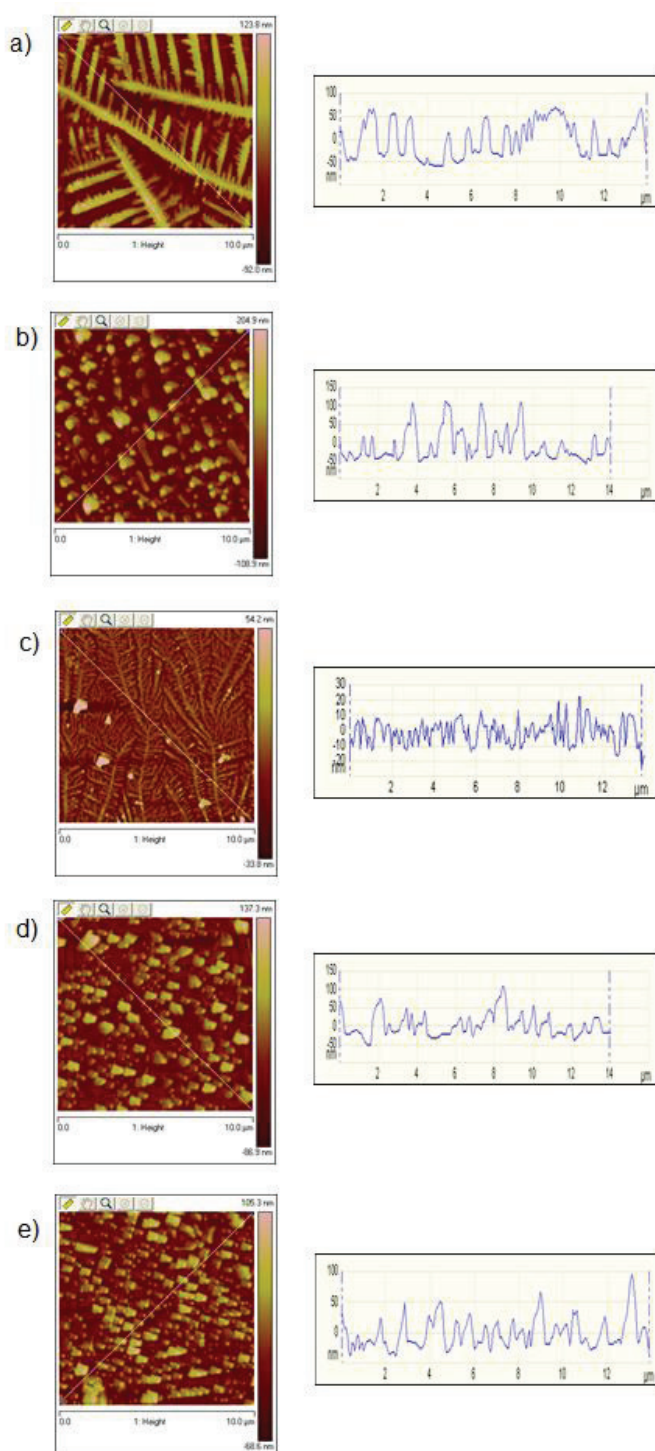


Figura 5. 11: Imágenes de AFM obtenidas en modo tapping para las mezclas Quitosano-CB con diferentes fracciones en masa del tensioactivo: a) 10^{-3} g/g, b) 10^{-4} g/g, c) 10^{-5} g/g, d) 10^{-7} g/g y e) 10^{-8} g/g.

5.3. QUITOSANO-(LESS+CB)

Para los sistemas constituidos por Quitosano y una mezcla de tensioactivos LESS:CB en proporción 2:1 se ha realizado un estudio análogo al realizado para las mezclas binarias del Quitosano con cada uno de los dos tensioactivos. A modo de comparación, junto a los resultados obtenidos para la mezcla ternaria, se presentarán los resultados discutidos en las *Secciones* anteriores para las mezclas binarias.

5.3.1. Estudio de mezclas QUITOSANO-(LESS+CB) en disolución

En la Figura 5. 12 se muestra la variación de potencial ζ para las mezclas Quitosano-(LESS+CB) en función de la concentración de la mezcla de tensioactivos. Para la concentración más baja de mezcla de tensioactivos no se observa ninguna variación de potencial ζ respecto a la del polímero puro. Al aumentar la concentración de mezcla de tensioactivos el potencial ζ se va haciendo progresivamente más negativo. Sin embargo, la variación observada en la densidad de carga superficial es tan pequeña que el fenómeno de sobrecarga solo se puede considerar apreciable para concentraciones altas de la mezcla de tensioactivos.

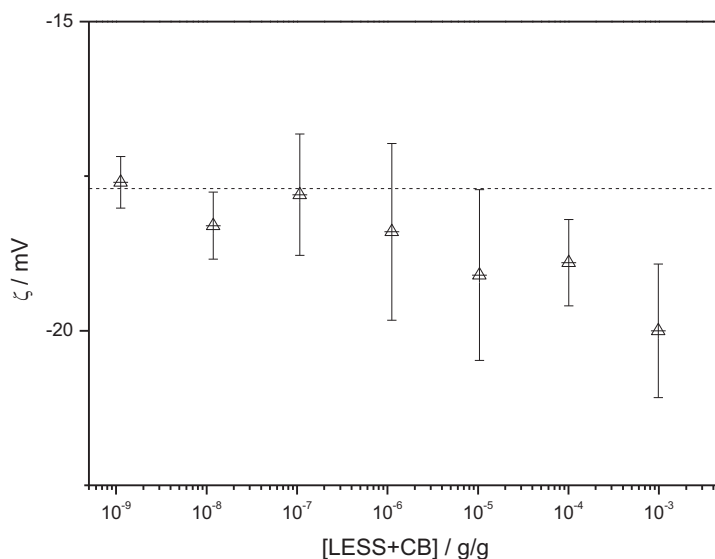


Figura 5. 12: Dependencia del potencial ζ con la concentración de la mezcla de tensioactivos para el sistema Quitosano-(LESS+CB). La línea de puntos indica el valor de potencial ζ para el Quitosano puro.

En la Figura 5. 13 se muestran los resultados obtenidos para el potencial ζ , en función de la concentración tensioactivo para las mezclas tanto de tipo binario, como la correspondiente mezcla ternaria de Quitosano con los dos tensioactivos estudiados, LESS y CB. Se observa que el comportamiento del sistema que contiene la mezcla de tensioactivo es análogo a la de la mezcla entre el

polisacárido y el LESS, aunque le disminución del potencial ζ observada. Este resultado es compatible con el hecho de que en la mezcla ternaria, se introduce tanto un tensioactivo aniónico, LESS, y uno de naturaleza zwitteriónica, CB. La presencia de este último puede contribuir a que el efecto de la supercarga sea reducido en relación a cuando solo se tiene el tensioactivo aniónico como consecuencia de la contribución a la carga total del sistema de parte de los grupos amonio de su estructura. Por otro lado, el que el comportamiento global sea similar al encontrado en para las mezclas Quitosano-LESS puede asociarse al mayor contenido relativo en la mezcla ternaria de LESS. Si bien el efecto de sobrecarga observado para las concentraciones más altas parece estar controlado por la presencia de CB.

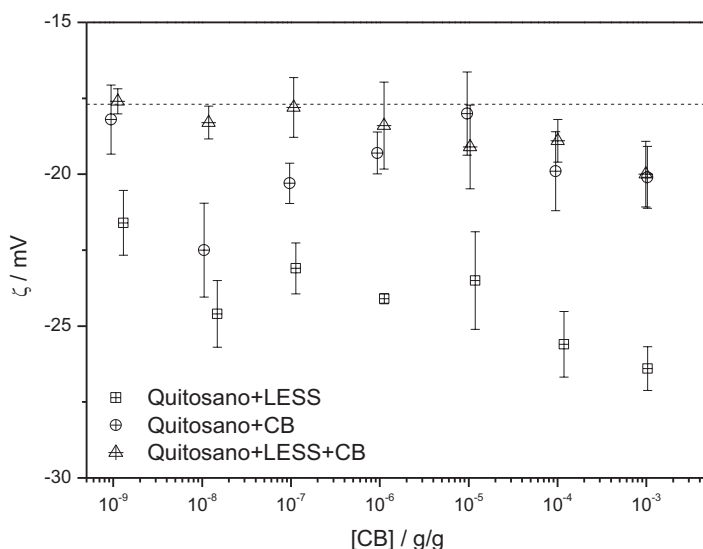


Figura 5. 13: Dependencia del potencial ζ con la concentración total de tensioactivo para las distintas mezclas de tensioactivos con Quitosano estudiadas. La línea de puntos indica el valor de potencial ζ para Quitosano puro.

En cuanto al tamaño de los agregados, nos encontramos de nuevo con una distribución de tamaño centrada en 800 nm (con una anchura a media altura de 500 nm) que aparece en todo el intervalo de concentraciones de mezcla de tensioactivos estudiado. Para las concentraciones de tensioactivo correspondientes a la fracción en masa de mezcla de tensioactivos más pequeña y más grande, aparecen además agregados de menor tamaño, con dimensiones que podrían ser atribuidas a estructuras formadas por unas pocas cadenas poliméricas. En estas mezclas, estos agregados de tamaño más pequeño tienen unas dimensiones de unos 18 y 10 nm para la concentración de tensioactivo más baja y la más alta estudiadas, respectivamente.

De nuevo, la intensidad de luz dispersada por las disoluciones puede ser de utilidad para explicar la agregación Quitosano-tensioactivo. En la Figura 5. 15 se muestra la dependencia de la luz dispersada por las mezclas Quitosano-(LESS+CB) con la concentración de la mezcla de tensioactivos. Se observa un importante descenso de la intensidad de luz dispersada para las concentraciones de tensioactivos para las que del análisis de los datos de DLS se encontraban agregados de pequeño tamaño. En el caso

de la fracción en masa de 10^{-9} g/g de (LESS+CB) podría pensarse que el tensioactivo no ha interaccionado de manera efectiva con el polímero (el potencial ζ tampoco presenta una variación efectiva con respecto al polímero puro), es decir, nos encontramos por debajo de la concentración de agregación crítica del sistema Quitosano-mezcla de tensioactivos. En este caso, la distribución de agregados de pequeño tamaño podría ser considerada el resultado de la agregación de un pequeño número de cadenas poliméricas como ya se discutió en el caso del Quitosano puro. Por otro lado, para la fracción en masa de 10^{-3} g/g de la mezcla de tensioactivos, aparecen nuevamente agregados de pequeño tamaño, aunque su origen posiblemente es distinto, dado que durante todo el intervalo de concentraciones intermedias la distribución correspondiente a pequeños agregados desaparece, y es solo cuando se llega a altas concentraciones de mezcla de tensioactivo cuando vuelve a aparecer. Esto sugiere, como ya se comentó anteriormente para los sistemas binaras, la elevada cantidad de tensioactivo asociada a las cadenas de Quitosano favorece la rotura de los agregados de gran tamaño en otros más pequeños debido al efecto de la repulsión electrostática. De los datos de intensidad se puede suponer la existencia de una transición en la agregación de los complejos formados para concentraciones de la mezcla de tensioactivo en torno a 10^{-5} g/g.

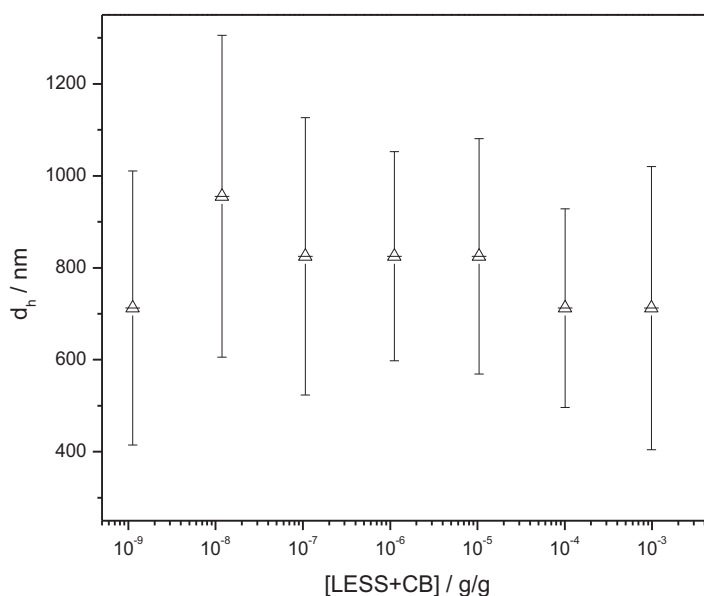


Figura 5. 14: Dependencia de d_h con la concentración de la mezcla de tensioactivos (LESS+CB). Las barras de error están referidas a la anchura a media altura de la distribución de tamaño.

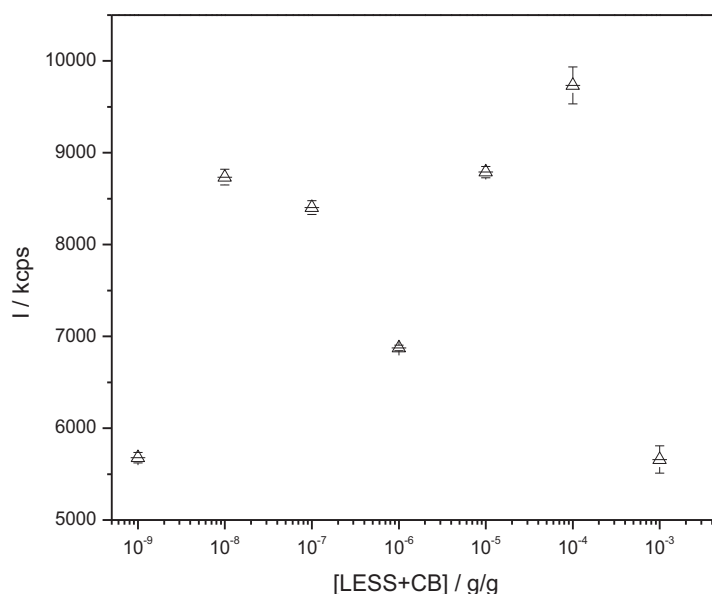


Figura 5. 15: Dependencia con la concentración de la mezcla de tensioactivos de la intensidad de luz dispersada por los agregados formados en las mezclas Quitosano-(LESS+CB).

5.3.2. Adsorción en la interfase sólido/líquido

Siguiendo un esquema similar al utilizado en el estudio de las mezclas binarias, una vez caracterizados los agregados en disolución se pasó al estudio de su adsorción sobre un sustrato sólido. En la Figura 5. 16 se muestra la variación de la cantidad de materia adsorbida, obtenida como espesor óptico mediante elipsometría, sobre una superficie cargada negativamente en función de la concentración de la mezcla de tensioactivos. Como comportamiento general, se observa un ligero aumento en la cantidad de material adsorbido en relación a lo observado para el polímero puro en todo el intervalo de concentraciones estudiado. Sin embargo, la variación del espesor de la capa adsorbida con la concentración de tensioactivo se aleja de la tendencia general encontrada tanto para los sistemas binarios estudiados en este *Capítulo*, como para otros sistemas polisacárido-tensioactivo estudiados en la literatura.^{26, 27} Hay que destacar la relación directa del tamaño de los agregados con el espesor de la monocapa adsorbida: las concentraciones de tensioactivo donde se observa la aparición de los agregados de 10-20 nm se corresponden con un descenso en la cantidad de material adsorbido. Por otro lado, se debe reseñar que el comportamiento encontrado para la mezcla ternaria muestra diferencias con las correlaciones encontradas entre la caracterización de las disoluciones y su deposición sobre superficies sólidas de las mezclas Quitosano-LESS y Quitosano-CB, donde en general una bajada de la intensidad de luz dispersada se correlacionaba a un aumento en la cantidad de material adsorbido sobre la superficie sólida, mientras que en el caso de la mezcla ternaria aquellas disoluciones donde se observaba una reducción en la intensidad de luz dispersada se corresponden a una menor cantidad de

material adsorbido sobre la superficie. Los resultados correspondientes a la adsorción de la mezcla ternaria parecen en principio difícil de racionalizar, y especialmente tomando en consideración los resultados observados para la mezcla binaria.

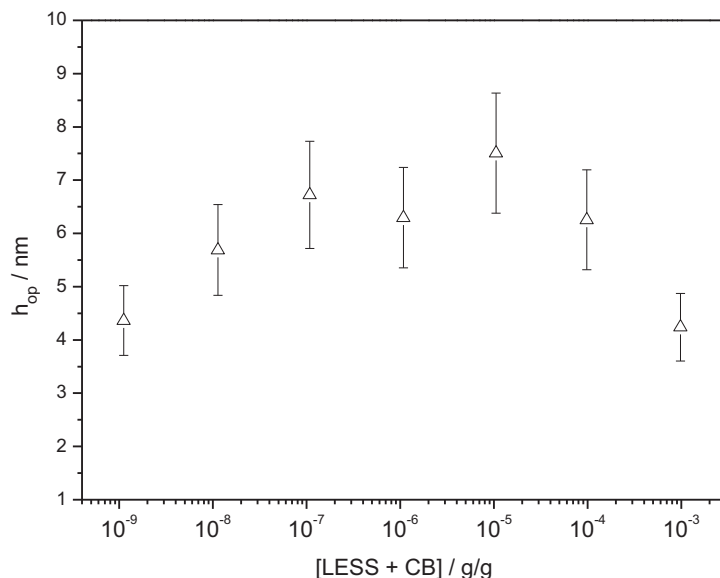


Figura 5. 16: Variación con la concentración de la mezcla de tensioactivos de h_{op} de las capas adsorbidas sobre una superficie sólida para las mezclas Quitosano-(LESS+CB).

En la Figura 5. 17 se han recogido los resultados de adsorción para las distintas mezclas de Quitosano con LESS y CB. Cabe destacar que aunque en todos los casos se observa un aumento de la cantidad adsorbida respecto a la correspondiente alpolímero puro, en la mezcla ternaria no se obtienen los máximos de adsorción a altas concentraciones de tensioactivo que si se obtienen en el caso de las mezclas binarias, y en la mayoría de los sistemas estudiados en la literatura.^{26, 27}

En la Figura 5. 18 se muestran las imágenes de AFM obtenidas para algunas de las concentraciones de la mezcla ternaria Quitosano-(LESS+CB). En todas las imágenes mostradas en la Figura 5. 18 se encuentra poca variación en la cantidad de material adsorbido. Estos resultados se relacionan con los mostrados en la Figura 5. 16 donde se recogen los espesores ópticos con la variación de la concentración de la mezcla de tensioactivo. Estos resultados muestran también poca dependencia de la cantidad de material adsorbido sobre una superficie sólida con la concentración de mezcla de tensioactivos. La topografía de todas las capas obtenidas por la mezcla ternaria muestra islas de forma de varilla con dimensiones laterales variables en función de la concentración de tensioactivo.

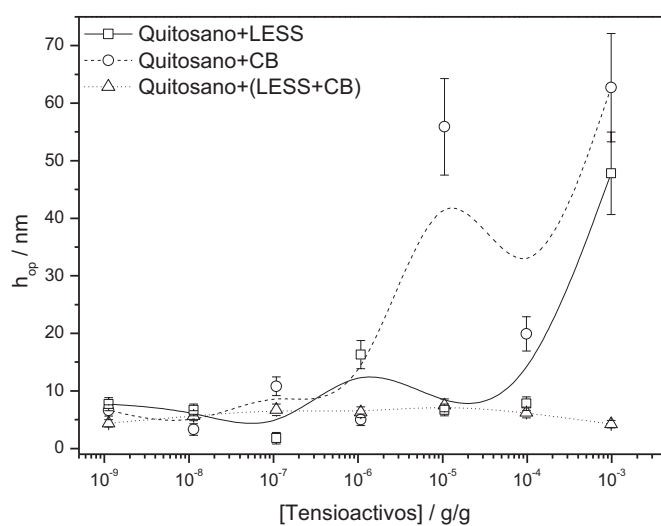


Figura 5. 17: Dependencia de h_{op} con la concentración de tensioactivos para las distintas mezclas de Quitosano con los tensioactivos LESS y CB.

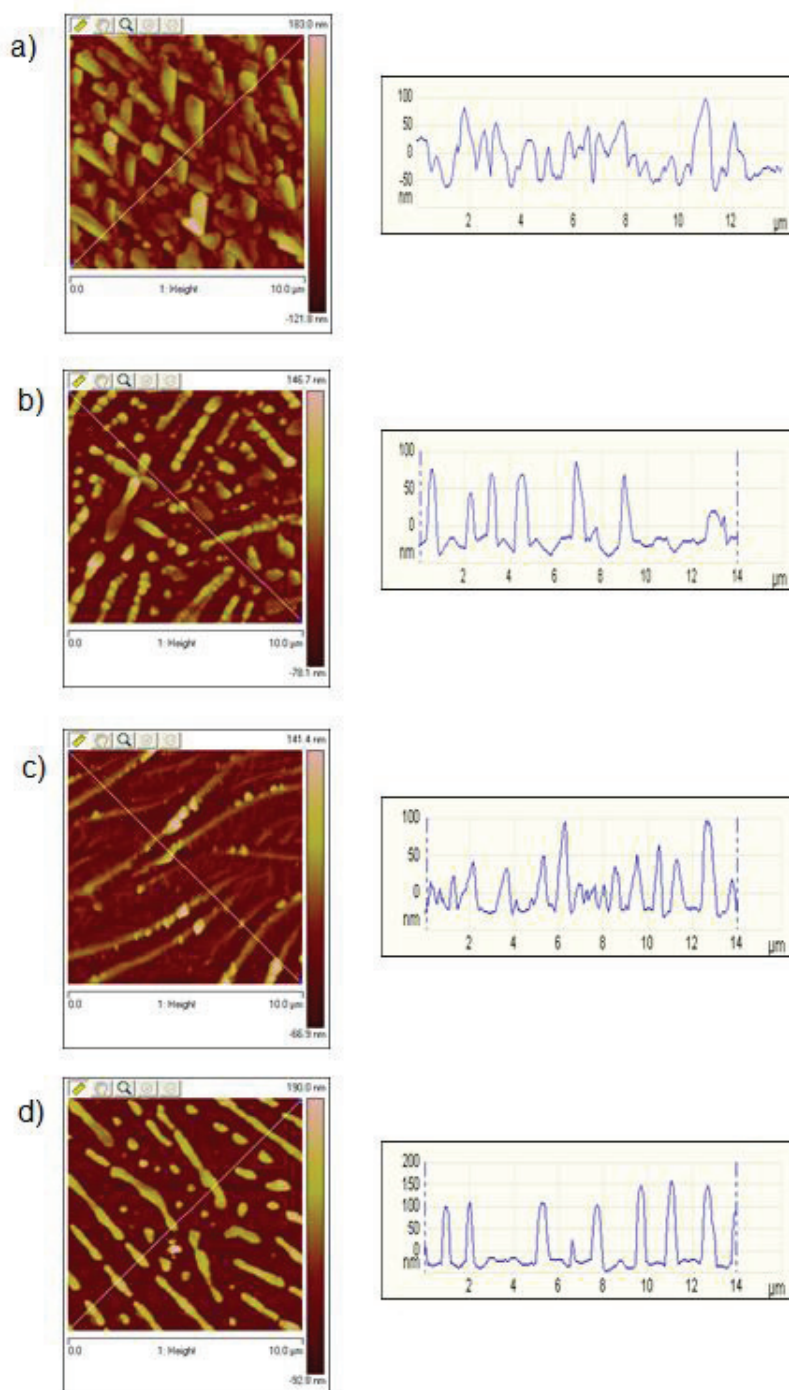


Figura 5. 18: Imágenes de AFM obtenidas en modo tapping para las mezclas Quitosano-(LESS+CB) con diferentes fracciones en masa de la mezcla de tensioactivos: a) 10^{-4} g/g, b) 10^{-5} g/g, c) 10^{-8} g/g y d) 10^{-9} g/g.

5.4. QUITOSANO-SLMI

5.4.1. Estudio de mezclas QUITOSANO-SLMI en disolución

El último estudio realizado ha consistido en el análisis de mezclas entre Quitosano y otro tensioactivo aniónico, SLMI. Los resultados de potencial ζ en función de la concentración del tensioactivo para este sistema se muestran en la Figura 5. 19. En todos los casos, se observa que la carga superficial de los complejos no se aleja mucho de la del polímero puro si exceptuamos el caso de la fracción en masa 10^{-5} g/g de SLMI, para la cual se observa un descenso en la densidad de carga superficial de los complejos.

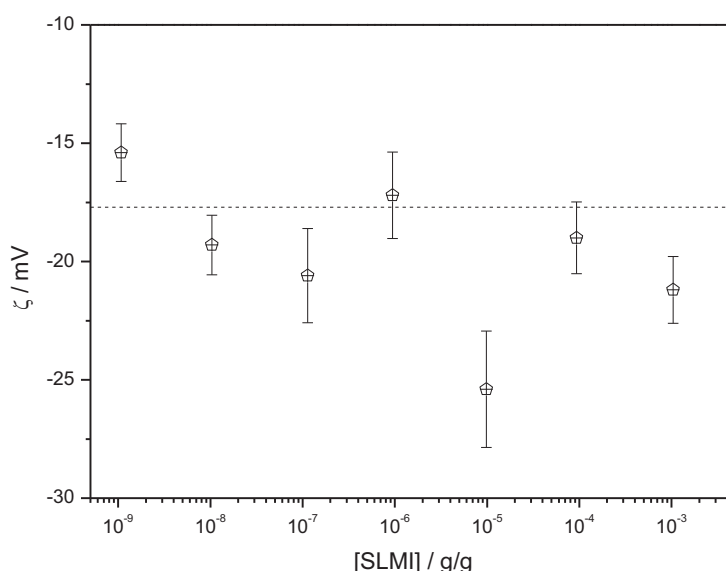


Figura 5. 19: Dependencia del potencial ζ con la concentración de SLMI para la mezcla Quitosano-SLMI con un contenido constante de polímero. La línea de puntos indica el valor de potencial ζ del Quitosano puro.

Los resultados de DLS, representados frente a la concentración de tensioactivo en la Figura 5. 20, son semejantes a los obtenidos para las otras mezclas de tensioactivos con Quitosano descritas en las Secciones precedentes de este Capítulo. Independientemente de la concentración de tensioactivo, los complejos obtenidos presentan una distribución de tamaño muy polidispersa, con una anchura de banda a media altura próxima a los 500 nm, quedando centrada en dimensiones en el intervalo 800-900 nm. Además para la muestra con la concentración de tensioactivo más alta entre las estudiadas aparece una segunda distribución de tamaño centrada en 15 nm. Este comportamiento se puede justificar de modo análogo a lo observado en los otros sistemas considerando que el tensioactivo se dispone alrededor de los agregados de Quitosano, de modo que los complejos formados no presentan un aumento de tamaño significativo en relación al encontrado para el Quitosano puro. A altas concentraciones de SLMI tiene lugar la separación de los complejos grandes en otros más pequeños debido posiblemente por la

repulsión electrostática inducida por los grupos polares del tensioactivo. Estos resultados de nuevo se ven soportados por la variación de la intensidad de luz dispersada con la concentración de SLMI mostrada en la Figura 5. 21. En estos resultados se observa además, un descenso en la intensidad de luz dispersada para la fracción en masa de 10^{-5} g/g de SLMI que coincide con el encontrado en los resultados de potencial ζ (Figura 5. 19), lo que en principio podría estar relacionado con cambios estructurales de los agregados formados.

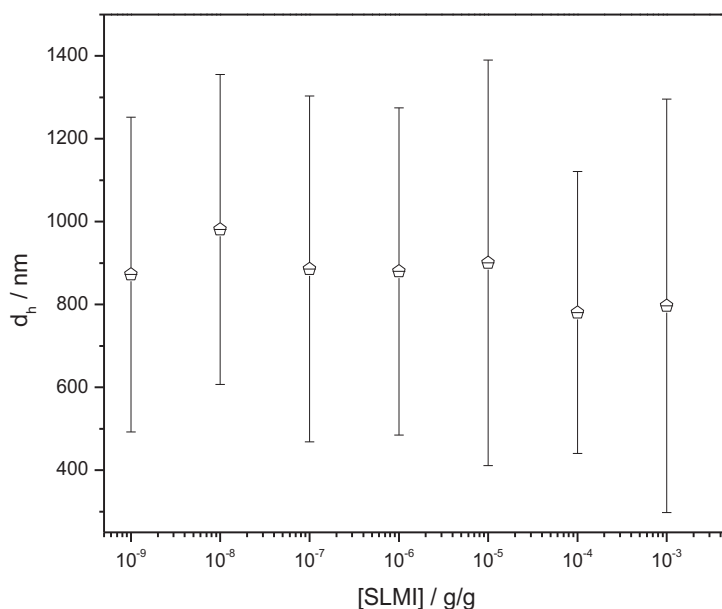


Figura 5. 20: Dependencia de d_h con la concentración de SLMI. Las barras de error están referidas a la anchura a media altura de la distribución de tamaño.

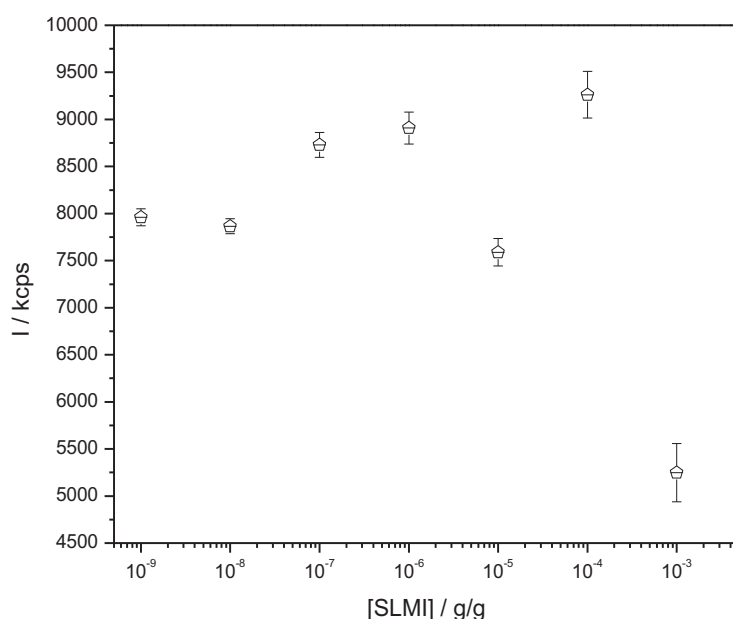


Figura 5. 21: Dependencia con la concentración de SLMI de la intensidad de luz dispersada por los agregados formados en las mezclas Quitosano-SLMI.

5.4.2. Adsorción en la interfase sólido/líquido

En la Figura 5. 22 se observa la variación del espesor óptico de las capas adsorbidas sobre la superficie sólida en función de la concentración de tensioactivo. Aunque la variación de espesor es muy pequeña se observa una cierta relación con los resultados correspondientes la intensidad de luz dispersada. La dependencia del espesor con la concentración de tensioactivo muestra en todos los casos valores bajos de espesor, en el orden del correspondiente a la adsorción del quitosano puro, con un ligero incremento en la cantidad de material adsorbido hasta una fracción en masa de 10^{-6} g/g de CB, y posteriormente con el aumento de la concentración el espesor vuelve a disminuir. Es importante resaltar que la dependencia del espesor con la concentración para el sistema Quitosano-SLMI es más parecida al encontrado para la mezcla ternaria Quitosano-(LESS+CB) que para los correspondientes sistemas binarios estudiados en este *Capítulo*.

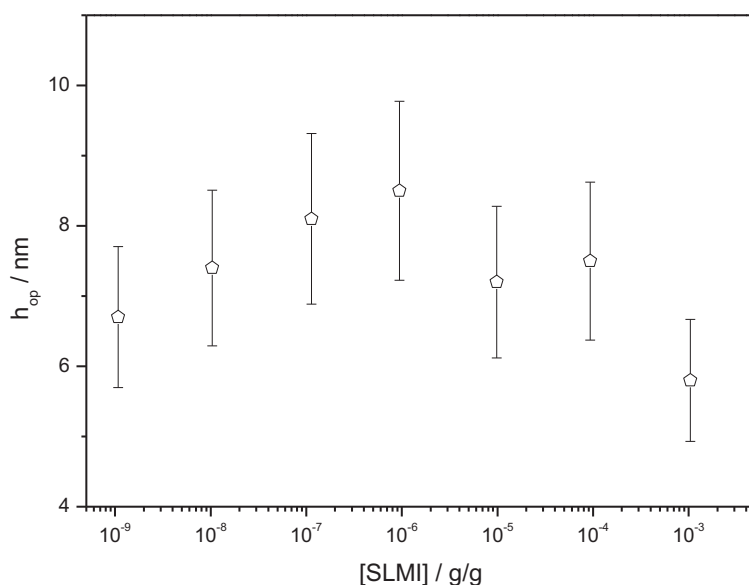


Figura 5. 22: Dependencia con la concentración de SMLI del espesor de la capa adsorbida en la interfase sólido/líquido mediante elipsometría (h_{op}) para mezclas Quitosano-SMLI con una concentración fija del polímero de 0.5% en masa.

En cuanto a los resultados de AFM, se muestran algunas de las imágenes obtenidas para el sistema Quitosano-SMLI en la Figura 5. 23. Para todas ellas se observa una distribución de los agregados formados sobre la superficie sólida. En todos los casos la cantidad de materia adsorbida es muy pequeña, como demuestran los resultados obtenidos por elipsometría (Figura 5. 22)

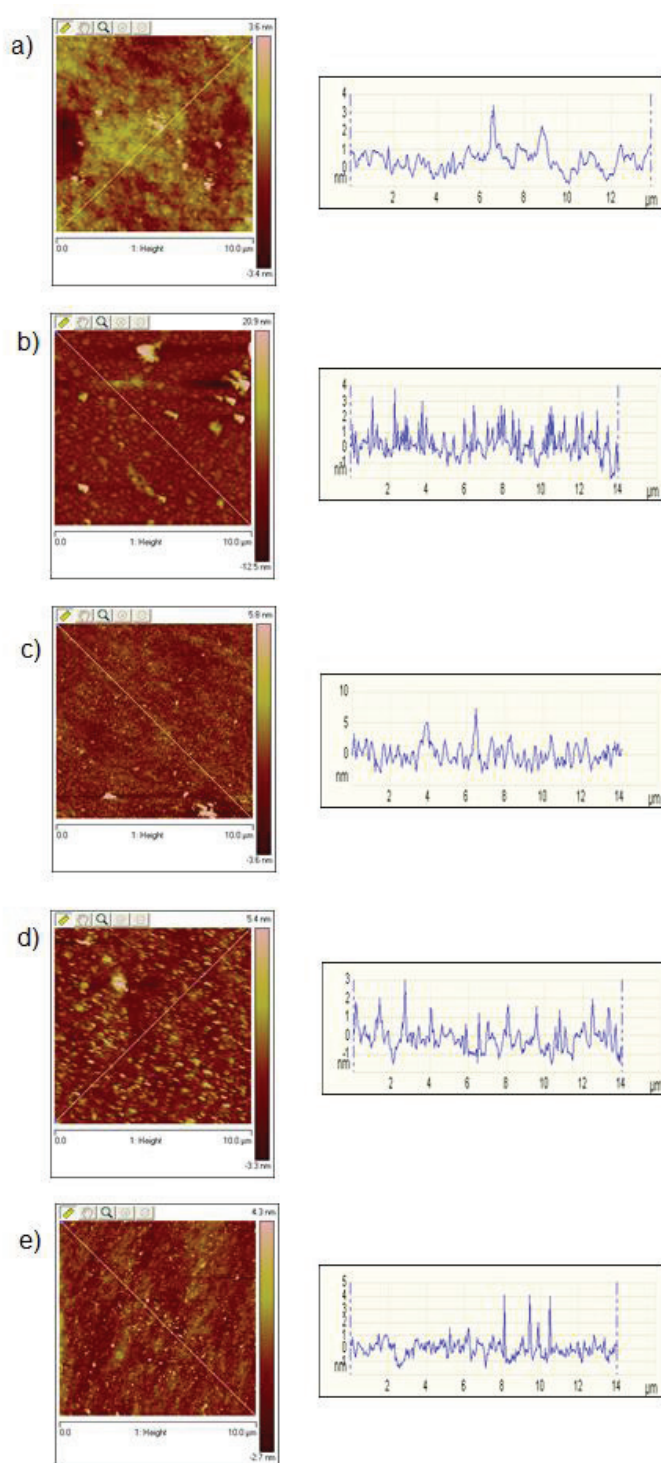


Figura 5. 23: Imágenes de AFM obtenidas en modo tapping para las mezclas Quitosano-SLMI con diferentes fracciones en masa del tensioactivo: a) 10^{-3} g/g, b) 10^{-5} g/g, c) 10^{-7} g/g, d) 10^{-8} g/g y e) 10^{-9} g/g.

5.5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Este *Capítulo* se ha dedicado al estudio de las mezclas Quitosano-tensioactivo. Teniendo en cuenta los resultados de DLS, que son semejantes en todos los sistemas estudiados, se pueden extraer dos conclusiones principales. La primera de ellas que el Quitosano puro de partida presenta agregados de dos tamaños: unos de un diámetro hidrodinámico de 20 nm correspondiente a agregados constituidos por un número reducido de cadenas y otros agregados de un diámetro hidrodinámico de 700 nm constituida por agregados multicadena de Quitosano cuya formación está favorecida por la tendencia de estos polímeros a crear enlaces de hidrógeno intermoleculares. La segunda conclusión relevante es que en disolución encontramos dos tipos de agregados polímero-tensioactivo distintos. Uno de los tipos de agregados consistirá simplemente en el recubrimiento mediante interacciones hidrofóbicas del polímero sobre los agregados de Quitosano ya formados. En ese caso, algunas moléculas de tensioactivo se deslizarán hacia el interior de los agregados de Quitosano, pero su cantidad será muy pequeña. El otro tipo de agregados que tenemos es disolución deriva de la formación de agregados de gran tamaño a partir de los agregados de pequeño tamaño de Quitosano puro. En este caso el tensioactivo se dispone sobre las cadenas poliméricas actuando de unión entre ellas. De este modo en estos agregados además de la cantidad de tensioactivo que recubre el agregado tenemos una importante cantidad de tensioactivo en el interior de los agregados ya que actúa como puentes entre las cadenas de Quitosano.

El estudio se realiza con tensioactivos dos tensioactivos aniónicos y uno zwitteriónico. Al disponerse las cadenas de tensioactivo rodeando los agregados con las cabezas cargadas negativamente expuestas hacia la disolución los agregados polímero-tensioactivo alcanzan (en distintos grados, dependiendo del tensioactivo utilizado) valores de potencial ζ más negativos que el correspondiente al del polímero puro produciéndose un fenómeno de supercarga.

Al llegar a la concentración más alta de concentración de tensioactivo se favorece la disgregación de parte de los agregados en otros de dimensiones más pequeñas formados por un reducido número de cadenas poliméricas. Este efecto podría estar justificado por el aumento del número de moléculas de tensioactivo asociadas al polímero que podría provocar que la repulsión electrostática debida a las cargas negativas sea tan grande que los agregados se dividan en otros más pequeños.

En cuanto a los experimentos de DLS hay que comentar que para determinadas concentraciones de tensioactivo (dependiendo del tensioactivo de estudio) se encuentran desviaciones en el comportamiento de la intensidad de luz dispersada. Las concentraciones a las que tienen lugar estas desviaciones están relacionadas con las concentraciones de tensioactivo a las que se encuentran desviaciones en el comportamiento de adsorción sobre la superficie sólida. Estas regiones características se asocian a cambios de estructura de los agregados o cambios de fase que tienen lugar al modificar la concentración del tensioactivo.

En cuanto a la adsorción de los complejos Quitosano-tensioactivo, hay que destacar que se trata de la adsorción de complejos sobre un sustrato de la misma carga. En estos casos las fuerzas que gobiernan la atracción son de tipo van der Waals. Además al tratarse de Quitosano que contiene grupos hidroxilo y amina, la adsorción se verá favorecida por la formación de enlaces de puentes de hidrógeno con la superficie.

En general, la adición de tensioactivo aumenta ligeramente la cantidad de material adsorbido sobre la superficie sólida respecto a la del Quitosano puro. Para las mezclas Quitosano-LESS y Quitosano-CB en las concentraciones de tensioactivo en que aparecían las desviaciones en el comportamiento de la intensidad de luz dispersada se observan importantes mejoras en la adsorción que se relacionan como se ha comentado con transiciones de fase. Para los sistemas Quitosano-(LESS+CB) y Quitosano-SLMI no se observan ningún aumento destacable en la cantidad de material adsorbido a ninguna concentración de tensioactivo. Además, para estos sistemas, las concentraciones a las que se observan desviaciones del comportamiento en la intensidad de luz dispersada presentan ligeros descensos en la adsorción, al contrario de lo que ocurría con los primeros sistemas comentados.

5.6. BIBLIOGRAFÍA

1. Dutta, P. K.; Dutta, J.; Tripathi, V. S., Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. *J. Scientific Ind. Res.* **2004**, 63, 20.
2. Guzmán, E.; Chuliá-Jordán, R.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Influence of the percentage of acetylation on the assembly of LbL multilayers of poly(acrylic acid) and chitosan. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 18200.
3. Chatelet, C.; Damour, O.; Domard, A., Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan. *Biomaterials* **2001**, 22, 261.
4. Pedano, M. L.; Martel, L.; Desbrieres, J.; Defrancq, E.; Dumy, P.; Coche-Guerente, L.; Labbé, P.; Legrand, J.-F.; Calemczuk, R.; Rivas, G. A., Layer-by-Layer Deposition of Chitosan Derivatives and DNA on Gold Surfaces for the Development of Biorecognition Layers. *Anal. Lett.* **2004**, 37, 2235.
5. Denkbass, E. B.; Ottenbrite, R. M., Perspectives on: Chitosan Drug Delivery Systems Based on their Geometries. *J. Bioactive Compatible Polymers* **2006**, 21, 351.
6. Bhattarai, N.; Gunn, J.; Zhang, M., Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2010**, 62, 83.
7. Guzmán, E.; Cavallo, J. A.; Chuliá-Jordán, R.; Gómez, C.; Strumia, M. C.; Ortega, F.; Rubio, R. G., pH-Induced Changes in the Fabrication of Multilayers of Poly(acrylic acid) and Chitosan: Fabrication, Properties, and Tests as a Drug Storage and Delivery System. *Langmuir* **2011**, 27, 6836.
8. Wang, C. C.; Lin, L. H.; Lee, H. T.; Ye, Y. W., Surface activity and micellization properties of chitosan-succinyl derivatives. *Colloids Surf. A* **2011**, 389, 246.
9. Fricke, T.; Klug, P., The Natural Choice for Silky Skin and Hair – Velsan®Soft. *Cosmetic Science Technology* **2012**, 27.
10. Testouri, A.; Arriaga, L. R.; Honorez, C.; Ranft, M.; Rodrigues, J.; van der Net, A.; Lecchi, A.; Salonen, A.; Rio, E.; Guillermic, R.-M.; Langevin, D.; Drenckhan, W., Generation of porous solids with well-controlled morphologies by combining foaming and flow chemistry on a Lab-on-a-Chip. *Colloids Surf. A* **2012**, 413, 17.
11. Schaefer, K., Sensory Enhancing Biopolymers for Skin and Hair. *Cosmetics and Toiletries* **2011**, 25.
12. Dan, A.; Ghosh, S.; Moulik, S. P., Interaction of cationic hydroxyethylcellulose (JR400) and cationic hydrophobically modified hydroxyethylcellulose (LM200) with the amino-acid based anionic amphiphile Sodium N-Dodecanoyl Sarcosinate (SDDS) in aqueous medium. *Carbohydrate Polymers* **2010**, 80, 44.
13. Zhou, S.; Xu, C.; Wang, J.; Golas, P.; Batteas, J.; Kreeger, L., Phase Behavior of Cationic Hydroxyethyl Cellulose-Sodium Dodecyl Sulfate Mixtures: Effects of Molecular Weight and Ethylene Oxide Side Chain Length of Polymers. *Langmuir* **2004**, 20, 8482.
14. Naves, A. F.; Petri, D. F. S., The effect of molecular weight and degree of substitution on the interactions between carboxymethyl cellulose and cetyltrimethylammonium bromide. *Colloids Surf. A* **2005**, 254, 207.

15. Chakraborty, T.; Chakraborty, I.; Ghosh, S., Sodium Carboxymethylcellulose-CTAB Interaction: A Detailed Thermodynamic Study of Polymer-Surfactant Interaction with Opposite Charges. *Langmuir* **2006**, 22, 9905.
16. Mata, J.; Patel, J.; Jain, N.; Ghosh, G.; Bahadur, P., Interaction of cationic surfactants with carboxymethylcellulose in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 297, 797.
17. Trabelsi, S.; Langevin, D., Co-adsorption of Carboxymethyl-Cellulose and Cationic Surfactants at the Air-Water Interface. *Langmuir* **2007**, 23, 1248.
18. Ahualli, S.; Iglesias, G. R.; Wachter, W.; Dulle, M.; Minami, D.; Glatter, O., Adsorption of Anionic and Cationic Surfactants on Anionic Colloids: Supercharging and Destabilization. *Langmuir* **2011**, 27, 9182.
19. Zabiegaj, D.; Santini, E.; Guzmán, E.; Ferrari, M.; Liggieri, L.; Ravera, F., Carbon Soot-Ionic Surfactant Mixed Layers at Water/Air Interfaces. *J Nanosci. Nanotech.* **2015**, 15, 3618.
20. Shilova, S. V.; Zinurova, O. A.; Tret'yakova, A. Y.; Barabanov, V. P., Polymer colloid complexes of chitosan with sodium dodecyl sulfate in water-alcohol media. *Russian J. Appl. Chem.* **2014**, 87, 315.
21. Samoshina, Y.; Nylander, T.; Lindman, B., Cationic Amphiphilic Polyelectrolytes and Oppositely Charged Surfactants at the Silica-Aqueous Interface. *Langmuir* **2005**, 21, 4490.
22. Piculell, L.; Lindman, B., Association and Segregation in Aqueous Polymer/Polymer, Polymer/Surfactant, and Surfactant/Surfactant Mixtures: Similarities and Differences. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, 41, 149.
23. Liu, Q.; Zhang, Y. H.; Laskowski, J. S., The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. *Int. J. Mineral Processing* **2000**, 60, 229.
24. Grzadka, E., The Adsorption Layer in the System: Carboxymethylcellulose/Surfactants/NaCl/MnO₂. *J. Surfactants Detergents* **2012**, 15, 513.
25. Grzadka, E., Influence of surfactants on the adsorption and elektrokinetic properties of the system: guar gum/manganese dioxide. *Cellulose* **2013**, 20, 1313.
26. Terada, E.; Samoshina, Y.; Lindman, T. N. B., Adsorption of Cationic Cellulose Derivatives/Anionic Surfactant Complexes onto Solid Surfaces. I. Silica Surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, 1753.
27. Terada, E.; Samoshina, Y.; Nylander, T.; Lindman, B., Adsorption of Cationic Cellulose Derivative/Anionic Surfactant Complexes onto Solid Surfaces. II. Hydrophobized Silica Surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, 6692.
28. Svensson, A. V.; Huang, L.; Johnson, E. S.; Nylander, T.; Piculell, L., Surface deposition and phase behavior of oppositely charged polyion/surfactant ion complexes. 1. Cationic guar versus cationic hydroxyethylcellulose in mixtures with anionic surfactants. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2009**, 1, 2431.
29. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Cazeneuve, C.; Luengo, G. S.; Rubio, R. G., Adsorption of Conditioning Polymers on Solid Substrates with Different Charge Density. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2011**, 3, 3181.
30. Svensson, A. V.; Johnson, E. S.; Nylander, T.; Piculell, L., Surface Deposition and Phase Behavior of Oppositely Charged Polyion-Surfactant Ion Complexes. 2. A Means to Deliver Silicone Oil to Hydrophilic Surfaces. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2010**, 2, 143.
31. Johannsmann, D.; Reviakine, I.; Rojas, E.; Gallego, M., Effect of sample heterogeneity on the interpretation of QCM(-D) data: comparison of combined quartz crystal microbalance/atomic force microscopy measurements with finite element method modeling. *Analytical Chemistry* **2008**, 80, 8891.
32. Johannsmann, D.; Reviakine, I.; Richter, R. P., Dissipation in films of adsorbed nanospheres studied by quartz crystal microbalance (QCM). *Anal. Chem.* **2009**, 81, 8167.

CAPÍTULO 6:

CONCLUSIONES

El objeto de esta *Tesis* ha sido el estudio de diversos aspectos químico-físicos de sistemas polímero-tensioactivo. Este tipo de sistemas es de gran interés en el ámbito de la cosmética ya que la adsorción de los complejos formados sobre las fibras capilares reduce la fricción entre las fibras capilares y mejora las propiedades sensoriales de las mismas.

Para ello se ha llevado a cabo un estudio sistemático del estudio de distintos sistemas polímero tensioactivo de interés para la formulación de champús-acondicionadores. Las propiedades estudiadas incluyen aspectos interfaciales y de disolución. Para ello se han llevado a cabo experimentos de elipsometría y D-QCM para estimar la cantidad de complejos depositada sobre una superficie cargada negativamente, que simula la superficie del cabello. Estos resultados son de gran interés ya que uno de los objetivos de los productos cosméticos capilares es la deposición de la mayor cantidad posible de complejo polímero tensioactivo sobre la enorme superficie del cabello. La capa depositada, una vez seca, se ha caracterizado mediante imágenes de AFM. En algunos de los sistemas además de la interfase sólido/líquido, se ha estudiado la líquido/aire mediante medidas de tensión superficial. Estos resultados aportan una información muy valiosa ya que nos permiten evaluar el carácter tensioactivo de las mezclas, una propiedad fundamental en las formulaciones cosméticas de este tipo puesto que el producto ha de tener funciones detergentes. Por último, para caracterizar los complejos en disolución se han realizado medidas de dispersión de luz y de potencial ζ que han permitido obtener información del tamaño y la densidad de carga de los complejos polímero-tensioactivo en suspensión.

Los resultados obtenidos han permitido estudiar los distintos mecanismos químico-físicos que determinan tanto las interacciones polímero-tensioactivo que dan lugar a la formación de estos complejos, como las interacciones que dan lugar a la adsorción en interfases para cada uno de los sistemas de estudio. Estos mecanismos quedan determinados por la naturaleza de los componentes que los integran.

Los sistemas estudiados han sido los que se resumen a continuación:

- PDADMAC, un polímero catiónico con los tensioactivos aniónicos LESS y CMTS y zwitteriónico CB.
- DSPEPEG, un PEG zwitteriónico modificado con los tensioactivos aniónicos LESS y SLMI y zwitteriónico CB.
- Un derivado del quitosano con los tensioactivos aniónicos LESS y SLMI y zwitteriónico CB.

Las conclusiones más relevantes obtenidas en esta *Tesis* del estudio de los sistemas mencionados son las siguientes:

- La formación de complejos polímero-tensioactivo en disolución depende estrechamente de la naturaleza del polímero en cuestión. El proceso de formación de estos complejos se puede seguir mediante los experimentos de potencial ζ . En el caso de los sistemas basados en el PDADMAC al añadir el tensioactivo aniónico o zwitteriónico se observa una neutralización parcial de las cargas del polímero, mostrando para concentraciones bajas de tensioactivo el comportamiento habitual observado en las mezclas polímero-tensioactivo de cargas opuestas. Para altas concentraciones de tensioactivo la carga de los complejos aumenta llegando en los sistemas en los que está presente el tensioactivo aniónico a alcanzarse un efecto de sobrecarga en el que se alcanza un valor mayor que el del polímero puro atribuido a la formación de estructuras supramoleculares. Los sistemas DSPEPEG presentan una variación de potencial ζ semejante a la que muestran los sistemas que contienen PDADMAC. Sin embargo la subida de tensión superficial a altas concentraciones de tensioactivo en ningún caso supera el valor correspondiente al polímero puro, en los sistemas en los que el aumento de la carga superficial es mayor (CB) alcanza el

valor correspondiente al del DSPEPEG, que en este caso está muy cercano a la electroneutralidad.

Para los sistemas de Quitosano-tensioactivo el potencial ζ se hace más negativo al añadir el tensioactivo, sin alejarse significativamente del valor correspondiente al Quitosano puro.

- Los resultados de DLS nos permiten estimar el tamaño de los complejos formados. En el caso de los sistemas con PDADMAC tras la adición del tensioactivo se observa una fracción del polímero que queda sin agregar o que forma pequeños agregados constituidos por unas pocas cadenas. Sin embargo, una parte de PDADMAC forma agregados de tamaño variable en función del tensioactivo implicado en el sistema y su concentración. A altas concentraciones del tensioactivo se observan agregados de gran tamaño que nos indican la proximidad de la región de separación de fases.

Los sistemas DSPEPEG al añadir el tensioactivo muestran una única distribución de tamaño centrada en el tamaño correspondiente a las micelas de DSPEPEG puro. Al tratarse de un fosfolípido con cadenas de polietilenglicol, este polímero se asocia formando micelas de forma que las cadenas hidrofóbicas se disponen en el interior de la micela mientras que las cadenas de PEG constituyen la corona. La adición del tensioactivo impulsa esta micelización del polímero al actuar las micelas de tensioactivo como puentes de unión entre las cadenas de PEG. En estos sistemas la interacción polímero-tensioactivo está impulsada por una componente entrópica.

Los resultados obtenidos para todos los sistemas, nos han permitido encontrar una relación entre desviaciones de comportamiento en el tamaño de los complejos polímero-tensioactivo con transiciones de fase que dan lugar en general a aumentos en la cantidad de material adsorbido sobre las superficies sólidas.

Para los sistemas Quitosano-tensioactivo no se encuentra una variación importante del tamaño al añadir el tensioactivo ya que parte del polímero se encuentra agregado. Al añadir el tensioactivo todo el polímero se agrega en complejos del mismo tamaño que los que presentaba el polímero puro. De forma que la adición del tensioactivo favorece la agregación total del polímero al actuar como puentes entre las cadenas de Quitosano. Parte de este tensioactivo se va introduciendo en el complejo lo que provoca que a las mayores concentraciones de tensioactivo estos agregados se redisuelvan por las interacciones repulsivas.

Los resultados de potencial ζ y DLS nos dan información sobre los mecanismos de la formación de los complejos polímero-tensioactivo que en base a los resultados obtenidos queda determinado principalmente por la naturaleza del polímero aunque se presentan variaciones de comportamiento en función del tensioactivo utilizado.

- Las medidas de tensión superficial nos demuestran un efecto sinérgico en la reducción de la tensión superficial respecto a la isoterma de tensión superficial de cada tensioactivo puro. Para las mezclas PDADMAC-tensioactivo (excepto LESS) se observa un pico en la tensión superficial. Aunque este pico se ha atribuido en la literatura a una disminución de la concentración de tensioactivo en la disolución debido a un proceso de coacervación. Sin embargo, para las mezclas PDADMAC-CMTS experimentos complementarios han permitido identificar la causa de este pico como rotura de la discontinuidad de la monocapa formada por las especies tensioactivas adsorbidas en la interfase aire/líquido.

El sistema DSPEPEG-SLMI presenta la particularidad de contener un polímero que a la concentración de estudio presenta actividad superficial. La isoterma de tensión superficial de los complejos difiere de las encontradas para los sistemas PDADMAC-tensioactivo al no encontrarse un pico de tensión superficial a bajas concentraciones de tensioactivo. Sin embargo, esta isoterma se ajusta a un modelo de adsorción que considera distintos estados para la adsorción de los complejos en la interfase. Este resultado constituye una novedad dado que este tipo de modelos sólo habían sido explorados para la descripción de la adsorción de sistemas constituidos por proteínas y tensioactivos.

- La cantidad de material adsorbido se ha calculado a lo largo de esta tesis en forma de espesores de la película adsorbida. Para las mezclas PDADMAC-tensioactivo se observa un aumento de espesor de la capa adsorbida realmente significativo para las mayores concentraciones de tensioactivo donde se alcanzan espesores de hasta 6, 30 y 40nm para los sistemas que contienen LESS, CB y la mezcla respectivamente. Estos mayores espesores de la monocapa adsorbida se observan para las concentraciones que se encuentran cercanas a la región de separación de fases, para las cuales se observaban agregados de gran tamaño. Estos agregados de gran tamaño no se encuentran para los sistemas que contienen CMTS y su combinación con PDADMAC no produce el aumento de espesor a altas concentraciones. En el caso del PDADMAC se observa que la combinación de los tensioactivos LESS y CB mejoran los resultados de adsorción que se obtienen con ambos tensioactivos por separado. La adsorción de complejos PDADMAC-tensioactivo cuya carga superficial es positiva, sobre una superficie sólida cargada negativamente, tiene lugar mediante interacciones electrostáticas. En caso de los complejos DSPEPEG-tensioactivo y Quitosano-tensioactivo, al estar cargados negativamente se producirá una repulsión electrostática con la superficie de la misma carga. Para estos sistemas la adsorción sobre la superficie está favorecida por la formación de enlaces de hidrógeno que permiten la unión de los complejos a la superficie. La formación de estos enlaces de hidrógeno supone una componente entrópica favorable a la adsorción debido a la liberación del agua de hidratación. En el caso de los complejos DSPEPEG-tensioactivo no se obtienen importantes espesores en la adsorción de los complejos sobre las superficies sólidas cargadas negativamente probablemente debido al pequeño tamaño del polímero. Sin embargo para los sistemas Quitosano-tensioactivo la adsorción sobre la superficie sólida da lugar a un comportamiento similar al que se observaba en los complejos PDADMAC-tensioactivo de forma que se obtienen importantes aumentos en la adsorción a altas concentraciones de tensioactivo llegando a espesores de 50 y 70 nm para los sistemas que contienen LESS y CB respectivamente. En este caso la mezcla de tensioactivos no mejora la adsorción de los complejos y para SLMI no se alcanzan espesores tan grandes.

En algunos casos el tratamiento de datos de D-QCM no es adecuado para nuestros sistemas. En algunos casos se puede obtener información de los sistemas estudiados a partir de los desplazamientos de frecuencia y disipación de los distintos armónicos. En otros casos, como los sistemas que contienen Quitosano no ha sido posible extraer información útil de esta técnica.

Los mejores espesores sobre las superficies sólidas se obtienen para las mezclas de PDADMAC y Quitosano con los tensioactivos LESS y CB. Teniendo en cuenta que los espesores para estas mezclas son similares, será más favorable para las aplicaciones cosméticas el uso del Quitosano por las ventajas medioambientales que presenta. Por el mismo motivo se preferiría el uso de CB ya que al ser un tensioactivo zwitteriónico el tratamiento de sus residuos resulta más favorable que el de los tensioactivos aniónicos. Sin embargo en la elección de los sistemas más adecuados, además del espesor de la película adsorbida hay que tener en cuenta la hidratación de la misma. Mientras que para los sistemas PDADMAC-CB y PDADMAC-(LESS+CB) se han obtenido unos datos de hidratación muy elevados, esta información no ha podido obtenerse para los complejos Quitosano-tensioactivo.

SUMMARY

STUDY OF INTERFACES OF COSMETIC INTEREST

Introduction

The behavior of polyelectrolyte-surfactant mixtures has attracted a growing interest in the last years¹⁻⁵ because of their applications in the field of Nanotechnology,⁶ e.g. biocompatible coatings, stabilization of colloidal solution and particle dispersions, flocculation process, surface treatment or the issue in which this *Thesis* is focused on: cosmetics⁷⁻⁹.

One of the most important aspects in hair care formulations is the interaction between polyelectrolyte-surfactant complexes and the hair surface since shampoos and conditioners are widely used to clean and improve the sensorial properties of hair fibers. These products, mostly used in a water medium, rely upon the deposition of polymers or polymer-surfactant complexes on hair surface, from dilute aqueous solutions or dispersions. Surfactants and cationic polyelectrolytes are currently widely used together with silicones to lubricate hair. In bulk water, these polymers interact with oppositely charged and with zwitterionic surfactants to form soluble complexes, precipitates (liquid-solid phase separation) or coacervates (liquid-liquid phase separation) depending on the concentration of charged compounds, temperature and ionic strength. Polyelectrolyte-surfactant systems yield coacervates with a phase rich in both polyelectrolyte and surfactant. Choosing the proper combination of those variables allows one to obtain a single-phase shampoo leading to phase separation upon dilution during shampooing process, and to deposit of conditioning agents (as coacervates are) on the hair. The concept of forming and depositing complex coacervates onto hair is thought to be an important mechanism in improving lubrication between hair fibers, but little is known about the actual interactions that take place, and their influence upon the structure at the interface that impart the observed lubricant effect.¹⁰

Regarding to hair, the interactions between polyelectrolyte and the surface are essential to increase its adsorption.^{11, 12} Human hairs show complex structures where each fiber is a bundle of thinner fibers, and where both absorption and adsorption of polymers and surfactants can occur. Moreover, the hair fibers have a chemically heterogeneous structure.¹³

It is generally accepted that macromolecules in cosmetic formulations act by adsorbing onto the relevant keratin substrate of hair or skin. Therefore, determining the properties of the adsorbed layer (thickness, composition, adsorbed mass, etc), and the adsorption kinetics are relevant issues in cosmetics.^{12, 14} Nevertheless, due to the above mentioned complexity, to understand the behavior of polymers and surfactants in contact with hair fibers, it is convenient to start with analysis of simple model systems including model solid surfaces.¹⁵⁻¹⁷

Objectives and Results

The aim of this *Thesis* has been to deepen on the understanding of the physico-chemical aspects involved in the aggregation process of polymers and surfactant and also the interfacial behavior of the formed complexes. Regarding to the latter, surface tension measurements have been performed in order

to study the air/water interface. Furthermore, ellipsometry and dissipative quartz microbalance (D-QCM) experiments have been performed in order to study the adsorption process of the complexes. To study the adsorption process model surfaces that mimic the surface hair have been used, in particular, silica surfaces for ellipsometry experiments and thiol modified gold surface for the D-QCM ones. Additional AFM experiments have been performed to support the results obtained by the techniques aforementioned.

Systematic studies have been performed using different polymers and surfactants of cosmetic interest. Among the surfactants used in this research there are anionic (LESS, CMTS and SLMI) and zwitterionic (CB) surfactants, and also mixtures of them since the real hair care products are multicomponent formulations. The polymers chosen for this research and the reason for their choice are the following:

- PDADMAC: A classic cationic polymer widely used in cosmetics.
- DSPEPEG: A pegylated phospholipid interesting for its biodegradable and biocompatible nature.
- Chitosan Succinamide: A vegetal origin polymer derived from chitosan.

The results have shown that the addition of the surfactant to the polymer causes the formation of supramolecular polymer-surfactant aggregates. This formation process is driven for a complex balance of interactions that leads to the adsorption of the surfactant micelles onto the polymer chain. This process occurs above a surfactant concentration known as critical aggregation concentration, cac , (which is in general several orders of magnitude lower than the critical micelle concentration of pure surfactant)¹⁸. The case of DSPEPEG-surfactant mixtures is singular due to the formation of well-structured aggregates which can be considered similar to the polymer micelles.¹⁹

By the mean of dynamic light scattering (DLS) experiments, information about the aggregation process has been obtained. For the different systems studied the size changes have pointed out the formation of the aforementioned supramolecular aggregates between the pure polymer and the surfactant. In the case of PDADMAC-surfactant complexes, DLS measurements have provided clear information about different transitions in the bulk behavior of the complexes as the surfactant concentration increases. On the other hand, DLS results have not allowed proposing a comprehensive scenario related to the complexes formation. Additionally, ζ -potential measurements have provided the bases to interpret the interaction mechanism between polymer chains and surfactant. It is noteworthy the surfactant complexes dependence on the surface charge have shown in most of the studied cases a non-regular trend compared to other systems present in the literature. This has led to draw a new picture related to the interaction mechanisms occurring in the bulk.

Studies of surface tension have been performed for some of the systems of interest. The study of this property is important because of its role in some important aspects such as the foam stabilization. The surface tension of PDADMAC-surfactant systems has been studied. The complexes show a synergic effect in decreasing the surface tension being compared with pure surfactant. Most of the PDADMAC-surfactant systems have shown a cliff-edge peak^{155, 160} in their surface tension isotherms at low surfactant concentrations. For the PDADMAC-CMTS system it has been pointed out, by the combination of the surface tension measurements ellipsometry and Brewster Angle Microscopy experiments, that these surface tension peaks can be associated with the adsorption of big size

aggregates from the bulk to the air/liquid interface. Thus, the formation of a layer formed with isolated aggregated distributed within the interface is observed, leading to a negligible effect on the surface tension in relation to that of the pure air/water interface. This is similar to the effect of big particles, e.g. dust trapped at the water surface.

Furthermore, a study of the adsorption of polymer-surfactant complexes onto negative charged substrates has been carried out. The understanding of this aspect is relevant due to the fact that the performance of hair care cosmetic formulations implies the interaction of polymer-surfactant complex with the hair fibers which present a negatively charged character. This adsorption process is related to the enhancement of the lubrication features of the hair fibers after the treatment which provided the bases for optimal performance of cosmetic formulations. For the study of this aspect, a combination of experiment with ellipsometry and D-QCM was carried out. The studied systems show different mechanisms of adsorption because of their different chemical nature. The adsorption of PDADMAC-surfactant system is mainly driven by attractive electrostatic interactions between the complexes and the surface. On the other side, for mixtures of DSPEPEG and Chitosan with surfactants due to their negative charge, it is expected that an adsorption process driven by specific interactions between the complexes and the surface, in particular the role of the hydrogen bonds seems to be critical for the adsorption.

On the basis of the adsorption results, it is possible to assume that among the studied polymers, those with the most interesting features for the development of cosmetic applications are PDADMAC and Chitosan, whereas the enhancing of the formulation properties by the use of the DSPEPEG-surfactant systems can be considered almost negligible as shown the reduced increase of the adsorbed amount of the complex compared with that found for the pure polymer. Thus, the reduced enhancement of the properties cannot be considered relevant for the scope of cosmetic applications. A possible reason for this can be the small size of the PEG chains.

Regarding to PDADMAC-surfactant and Chitosan-surfactant systems, the results have shown a noticeable increase of the thickness of the adsorbed layer for high surfactant concentrations, especially for those systems containing one of the anionic surfactants (LESS) and the zwitterionic one. This increase of the layer thickness was found for surfactant concentrations close to that region where turbidity was observed in bulk dispersion.^{20, 21} This is related to existence of a phase separation in the bulk. Taking into consideration the similar adsorption behavior found for PDADMAC and Chitosan, and on the basis of the polymer nature, Chitosan is more convenient for cosmetic applications due to of its vegetal origin, biocompatibility and biodegradability. After the analysis of the results and considering similar concepts of health and environmental safety to those used for the polymer choice, the zwitterionic surfactant presents some advantages.

Conclusions

The most relevant conclusions of this Thesis can be summarized as follows:

- Important physico-chemical features of polymer-surfactant systems have been pointed out.

- DLS measurements have allowed evidencing the formation of supramolecular aggregates due to the interactions occurring in the bulk between polymer chains and surfactant. The combination of DLS experiments and potential ζ measurements has allowed proposing a comprehensive scenario for the formation of the aforementioned aggregates. This strongly depends on the specific nature of the studied systems. The experimental results have showed some counterintuitive aspects.
- Polymer-surfactant complexes formation depends strongly on the polymer nature which is mainly ascribed to the different interactions implies in the process. Among them is possible to highlight the role of the electrostatic, hydrogen bond and van der Waals interactions. This interaction drives the formation of supramolecular aggregates involving different species.
- The formed complexes tend to adsorb to interface both fluids and solids. The adsorption is strongly dependent on the bulk aggregation phenomena.

Bibliography

1. Netz, R. R.; Andelman, D., Neutral and charged polymers at interfaces. *Phys. Rep.* **2003**, 380, 1.
2. Linse, P.; Källrot, N., Polymer Adsorption from Bulk Solution onto Planar Surface: Effect of Polymer Flexibility and Surface Attraction in Good Solvent. *Macromolecules* **2010**, 43, 2054.
3. Cohen-Stuart, M. A., Kinetics of polyelectrolyte adsorption. *J. Phys.: Condensed Matt.* **1997**, 9, 7767.
4. Maestro, A.; Guzmán, E.; Chuliá, R.; Ortega, F.; Rubio, R. G.; Miller, R., Fluid to soft-glass transition in a quasi-2D system: thermodynamic and rheological evidences for a Langmuir monolayer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 9534.
5. Szilagyi, I.; Trefalt, G.; Tiraferri, A.; Maroni, P.; Borkovec, M., Polyelectrolyte adsorption, interparticle forces, and colloidal aggregation. *Soft Matter* **2014**, 10, 2479.
6. Hubbell, J. A., Bioactive biomaterials. *Curr. Opin. Biotech.* **1999**, 10, 123.
7. Llamas, S.; Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Cazeneuve, C.; Rubio, R. G.; Luengo, G. S., Adsorption of polyelectrolytes and polyelectrolytes-surfactant mixtures at surfaces: a physico-chemical approach to a cosmetic challenge. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, doi: 10.1016/j.cis.2014.05.007.
8. Elbert, D. L.; Herbert, C. B.; Hubbel, J. A., Thin Polymer Layers Formed by Polyelectrolyte Multilayer Techniques on Biological Surfaces. *Langmuir* **1999**, 15, 5355.
9. Baghdadli, N.; Luengo, G. S., A Closer Look at the Complex Hydrophilic / Hydrophobic Interactions Forces at the Human Hair Surface. *J. Phys.: Conference Series* **2008**, 100, 052034.
10. Luengo, G.; Galliano, A.; Dubief, C., In *Aqueous Lubrication: Natural and Biomimetic Approaches*, Spencer, N., Ed. World Scientific Publishing Ltd.: London, 2014.
11. Faucher, J. A.; Goddard, E. D.; Hannan, R. B., Sorption and Desorption of a Cationic Polymer by Humans Hair; Effects of Salt Solutions. *Textile Res. J.* **1977**, 47, 616.
12. Goddard, E. D.; Schmitt, R. L., Atomic force microscopy investigations into the adsorption of cationic polymers. *Cosmetic and Toiletries* **1994**, 109, 55.
13. Bouillon, C.; Wilkinson, J., *The Science of Hair Care*. Taylor & Francis: Boca Raton-Florida 2005.
14. Hössel, P.; Dieing, R.; Nörenberg, R.; Pfau, A.; Sander, R., Conditioning polymers in today's shampoo formulations - efficacy, mechanism and test methods. *Int. J. Cosmetic Sci.* **2000**, 22, 1.
15. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Cazeneuve, C.; Luengo, G. S.; Rubio, R. G., Adsorption of Conditioning Polymers on Solid Substrates with Different Charge Density. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2011**, 3, 3181.
16. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Luengo, G. S.; Rubio, R. G., Effect of the molecular structure on the adsorption of conditioning polyelectrolytes on solid substrates. *Colloids Surf. A* **2011**, 375, 209.

17. Guzmán, E.; Ortega, F.; Prolongo, M. G.; Starov, V. M.; Rubio, R. G., Influence of the molecular architecture on the adsorption onto solid surfaces: comb-like polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 16416.
18. Taylor, D. J. F.; Thomas, R. K.; Penfold, J., Polymer/surfactant interactions at the air/water interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2007**, 132, 69.
19. Arleth, L.; Ashok, B.; Onyuksel, H.; Thiyagarajan, P.; Jacob, J.; Hjelm, R. P., Detailed structure of hairy mixed micelles formed by phosphatidylcholine and PEGylated phospholipids in aqueous media. *Langmuir* **2005**, 21, 3279.
20. Terada, E.; Samoshina, Y.; Nylander, T.; Lindman, B., Adsorption of Cationic Cellulose Derivative/Anionic Surfactant Complexes onto Solid Surfaces. II. Hydrophobized Silica Surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, 6692.
21. Clauzel, M.; Johnson, E. S.; Nylander, T.; Panandiker, R. K.; Sivik, M. R.; Piculell, L., Surface Deposition and Phase Behavior of Oppositely Charged Polyion Surfactant Ion Complexes. Delivery of Silicone Oil Emulsions to Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces. *ACS Appl. Mat. Interface* **2011**, 3, 2451.

APÉNDICE A:
INSTRUMENTACIÓN

A.1. Elipsometría

A.1.1. Descripción de una onda electromagnética

Una onda electromagnética es una onda transversal que viene caracterizada por un vector de campo eléctrico y un vector de campo magnético, mutuamente perpendiculares y perpendiculares a su vez a la dirección de propagación de la onda. Esta onda transversal se podría definir tanto por el vector del campo magnético como por el de campo eléctrico, siendo este último el que se usará en lo que sigue por simplicidad.

$$A(x, t) = A_0 \operatorname{sen}\left(-\frac{2\pi}{\lambda}(x - ct) + \xi\right) \quad \text{A. 1}$$

donde A es el campo eléctrico de la onda a un tiempo t y en una posición x , (que es la distancia a lo largo de la dirección de propagación), A_0 la amplitud, v es la velocidad de la luz, λ es la longitud de onda y ξ es un ángulo de fase arbitrario. Para una onda estacionaria, la variación del campo eléctrico con la posición se puede representar como en la Figura A. 1.

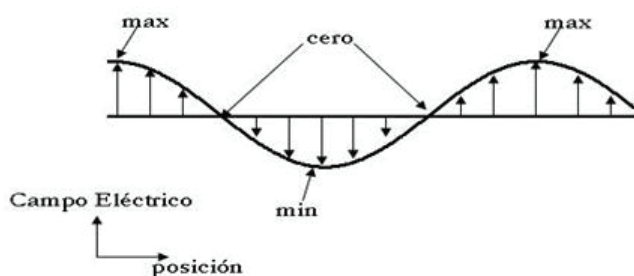


Figura A. 1: Representación esquemática de una onda electromagnética estacionaria.

La cantidad de energía por segundo transportada por las ondas, es decir, la “intensidad” de la onda, es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda¹ según

$$I = \frac{cA^2}{8\pi} \quad \text{A. 2}$$

A.1.2. Interacción de la luz con la materia

A.1.2.1. Índice de refracción complejo

Cuando la luz pasa de un medio (generalmente aire) a otro que no es totalmente transparente pueden darse distintos fenómenos al atravesar la interfase (Figura A. 2).

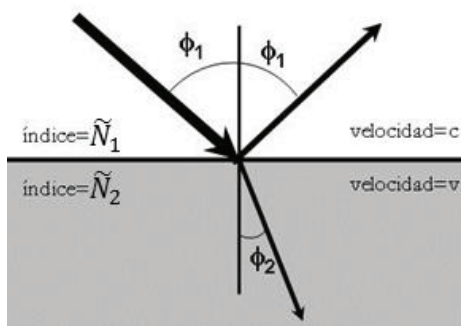


Figura A. 2: Interacción entre la luz y un material de índice de refracción complejo \tilde{N}_2 .

El parámetro utilizado para describir la interacción de la luz con el material es el índice de refracción complejo, \tilde{N} , que es una combinación de la parte real y la parte imaginaria

$$\tilde{N} = n - ik \quad \text{A. 3}$$

donde n también se denomina índice de refracción y k es el coeficiente de extinción. En materiales dieléctricos como el vidrio la contribución debida a la absorción es nula por lo que $k = 0$ y por tanto el índice de refracción es real e igual a n .

La parte real del índice de refracción viene dada por la variación en la velocidad de la luz al atravesar el medio, es decir por el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío ($c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$) y la velocidad v en el medio material.

$$n = c/v \quad \text{A. 4}$$

Antes de definir el coeficiente de extinción k , hay que considerar el coeficiente de absorción α . En un medio que absorbe la radiación, la disminución de la intensidad I por unidad de longitud z , es proporcional a la intensidad, siendo la constante de proporcionalidad el coeficiente de absorción

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z) \quad \text{A. 5}$$

Por integración de la ecuación A. 5 se obtiene,

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad \text{A. 6}$$

donde I_0 es el valor de la intensidad incidente en la superficie del medio absorbente. El coeficiente de extinción k viene definido por,

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} = \frac{n\lambda_m}{4\pi} \alpha \quad \text{A. 7}$$

donde λ y λ_m son la longitud de onda de la luz en el vacío y en el medio, respectivamente.

A.1.2.2. Leyes de reflexión y refracción

Cuando un haz de luz alcanza la superficie de un material, parte de la radiación puede ser reflejada y otra parte adsorbida por el material (Figura A. 3). En el caso de la reflexión, el ángulo incidente y reflejado (ϕ_1 en la figura) son iguales. Sin embargo, la fracción de luz adsorbida por el material, no continúa en la misma dirección, siendo refractada con un ángulo ϕ_2 , de acuerdo con la ley de Snell,

$$\tilde{N}_1 \sin \phi_1 = \tilde{N}_2 \sin \phi_2 \quad \text{A. 8}$$

En el caso de los materiales dieléctricos todas las variables son reales ($k = 0$), de forma que la ley de Snell puede escribirse como

$$n_1 \sin \phi_1 = n_2 \sin \phi_2 \quad \text{A. 9}$$

A.1.2.3. Dispersión

Las partes real, n , e imaginaria, k , del índice de refracción no son simples constantes para un medio dado, sino que son funciones de la longitud de onda, λ . Se utiliza el término *dispersión* para describir como varían éstas constantes ópticas las con la longitud de onda,

$$n(\lambda) = n_1 + \frac{n_2}{\lambda^2} + \frac{n_3}{\lambda^4} \quad \text{A. 10}$$

$$k(\lambda) = k_1 + \frac{k_2}{\lambda^2} + \frac{k_3}{\lambda^4} \quad \text{A. 11}$$

donde n_1 , n_2 y n_3 son llamados “coeficientes de Cauchy” y k_1 , k_2 y k_3 “coeficientes de extinción de Cauchy”.

Las constantes ópticas también son función de la temperatura, aunque pequeñas variaciones de la temperatura son insignificantes.

A.1.3. Luz polarizada

La mayor parte de las fuentes de luz tienen componentes de campo eléctrico orientadas en todas las posibles direcciones perpendiculares a la dirección de propagación, es decir, emiten luz no polarizada. En el caso de que el campo eléctrico este orientado en una sola dirección se habla de luz polarizada, o más concretamente luz linealmente polarizada que puede ser emitida directamente por una fuente o conseguirse pasando un haz de luz a través de elementos ópticos como un polarizador o una placa de cuarto de onda.

Luz linealmente polarizada. Cuando se combinan dos haces de luz con la misma frecuencia moviéndose en el mismo plano, uno polarizado en el plano vertical y otro perpendicular al plano vertical, teniendo ambas igual amplitud y la misma fase, se obtiene una nueva onda linealmente polarizada en una dirección desplazada 45° con respecto a las ondas originales.

Luz elípticamente polarizada. Al combinarse dos ondas que viajan en la misma dirección y con igual longitud de onda pero desfasadas una cierta cantidad, generan una onda que no se movería en el plano sino alrededor del plano. Si el desfase fuera de 90° se estaría ante una onda circularmente polarizada, si el desfase es distinto a 90° se tendría una onda elípticamente polarizada.

Existen múltiples maneras de generar luz elípticamente polarizada. La que más nos interesa para los experimentos de elipsometría es la que se produce cuando la luz linealmente polarizada se refleja en una superficie. Este fenómeno provoca cambios de fase diferentes en cada una de las componentes de la onda, dando lugar a luz elípticamente polarizada; el grado de elipticidad inducida dependerá del espesor y propiedades ópticas del material. Otro procedimiento para generar elipticidad es la utilización de una placa de cuarto de onda ($\lambda/4$).

A.1.4. Reflexión

A.1.4.1. Sistema de coordenadas para la reflexión

La elipsometría implica la reflexión de la luz por una superficie, siendo el plano de incidencia aquel que contiene al haz de luz antes y después de la reflexión, y es normal a la superficie (Figura A. 3).

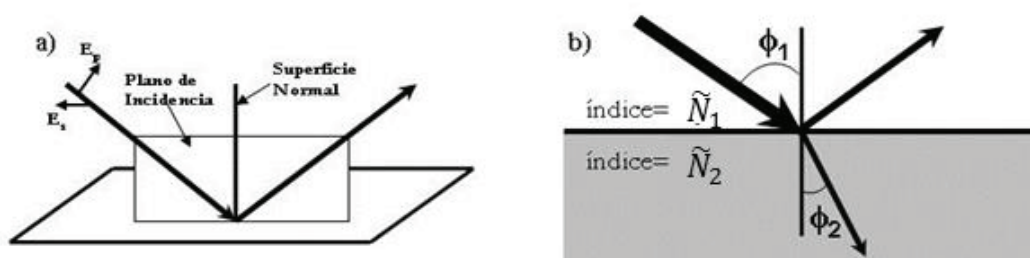


Figura A. 3: a) Reflexión de la luz en una superficie. b) Reflexión y transmisión en una interfase.

La radiación empleada en elipsometría es plano polarizada (para más detalles ver Apéndice 1), pudiéndose distinguir dos tipos de polarizaciones: polarización p cuando están polarizadas en el plano de incidencia y s cuando la polarización es perpendicular al plano de incidencia.

A.1.4.2. Coeficientes de Fresnel y ángulo Brewster

Cuando un haz de luz incide en una interfase que separa dos medios, como muestra la Figura A. 3b, parte de la luz es reflejada y parte transmitida. Entonces, se define el coeficiente de reflexión de Fresnel, r , como el cociente entre las amplitudes de las ondas reflejadas e incidentes en la interfase. Para los dos estados de polarización, paralelo o perpendicular (p o s), de la luz incidente se definen los coeficientes de Fresnel como

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 - \tilde{N}_1 \cos \phi_2}{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 + \tilde{N}_1 \cos \phi_2} \quad \text{A. 12}$$

$$r_{12}^s = \frac{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 - \tilde{N}_2 \cos \phi_2}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 + \tilde{N}_2 \cos \phi_2} \quad \text{A. 13}$$

donde los superíndices indican si la onda es paralela o perpendicular al plano de incidencia y los subíndices 1 y 2 hacen referencia a los medios separados por la interfase. La reflectancia, \mathcal{R} , se define como la razón entre las intensidades incidente y reflejada. Para una interfase simple

$$\mathcal{R}^p = |r^p|^2 \quad \text{A. 14}$$

$$\mathcal{R}^s = |r^s|^2 \quad \text{A. 15}$$

Para una interfase entre dos medios dieléctricos ($k = 0$, $\tilde{N} = n$), donde uno de ellos es aire ($n=1$) y suponiendo incidencia normal a la superficie, tras una serie de transformaciones es posible llegar a,

$$\tan \phi_1 = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{A. 16}$$

Cuando la luz se refleja con el ángulo de incidencia específico dado por la ecuación A. 16 para el que se cumple que no se refleja la luz con polarización paralela al plano de incidencia, toda es transmitida. El ángulo particular donde se cumple esta condición se denomina ángulo de polarización o ángulo Brewster.

A.1.4.3. Coeficientes de Reflexión total por interfases múltiples

Cuando en el material estudiado existen múltiples interfases (Figura A. 4) la reflexión total es la suma de la reflexión en la superficie exterior, con todas las componentes de la reflexión en cada una de las interfases intermedias donde se transmite la luz. Cada transmisión sucesiva que vuelve al primer medio es más pequeña.

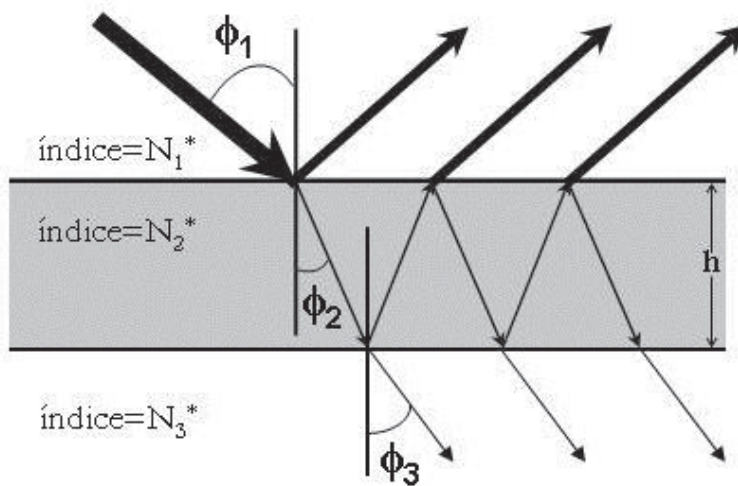


Figura A. 4: Reflexión y transmisión con múltiples interfaces

Azzam² y Heavens³ dedujeron la relación existente entre la amplitud de la onda resultante con respecto a la de la onda incidente, lo que se conoce como coeficientes de reflexión total.

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-2i\beta}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-2i\beta}} \quad \text{A. 17}$$

$$R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-2i\beta}}{1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-2i\beta}} \quad \text{A. 18}$$

donde el subíndice 23 hace referencia al coeficiente de reflexión entre el segundo y tercer medio. β es el espesor de fase, de la película dado por,

$$\beta = 2\pi \left(\frac{h_{op}}{\lambda} \right) \tilde{N}_2 \cos \phi_2 \quad \text{A. 19}$$

donde h_{op} es el espesor de la película. Cuando $h_{op} \rightarrow \infty$ el coeficiente de reflexión total es igual al coeficiente de Fresnel, en el caso de la Figura A. 1, entre el medio 1 y 3.

A.1.5. Películas extremadamente delgadas

Se definen como películas extremadamente delgadas aquellas que tienen menos de 5nm de espesor, como pueden ser óxidos nativos o monocapas adsorbidas. En estos casos no se pueden utilizar las medidas de Δ y Ψ para obtener información del índice de refracción del película. El índice de refracción, sin embargo sigue siendo importante puesto que afecta al criterio con el que se calcula el espesor.

Puesto que los valores de Δ se miden con gran precisión, es razonable que sea posible realizar las medidas para estas películas. En estos casos las medidas punto a punto la variación en Δ y Ψ de una zona a otra será mayor que la correspondiente a la película adsorbida. Por tanto en estos casos la medida del cambio de espesor se debe hacer *in situ*.⁴

A.1.6. El efecto de rugosidad

El desarrollo de las ecuaciones básicas de elipsometría supone que las interfases entre los distintos materiales son paralelas al plano, sin embargo en muchos casos esta condición no es real y se tienen interfases rugosas.⁵

Cuando se habla de rugosidad se pueden dar dos situaciones distintas. Si la superficie es macroscópicamente rugosa, es decir, la escala de longitud de las irregularidades es mayor que la de la longitud de onda, la luz es dispersada. Si el elipsómetro está alineado correctamente, la luz que se refleja de las porciones de muestra que son paralelas al plano medio serán reflejadas hacia el detector, mientras que la luz reflejada por las porciones de muestra no paralelas al plano medio serán reflejadas a cualquier lugar donde no serán detectadas. Por tanto el efecto de la rugosidad macroscópica consiste en reducir la cantidad de luz que llega al detector. Si llega suficiente intensidad al detector se podrán determinar las propiedades ópticas de la parte de la superficie alineada correctamente.

Cuando la rugosidad es microscópica, la altura media y la longitud de correlación de las irregularidades son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz, la luz incide en la superficie como un todo, no interaccionando con cada punto distinto de la superficie individualmente. El efecto de la rugosidad por tanto puede aproximarse con una (o más) capas de “medio efectivo” que se disponen entre sustrato y medio “perfectos”.

A.2. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

A.2.1. Modelo de Johannsmann

Como ya se ha comentado anteriormente, del análisis del espectro de impedancias es posible obtener información del comportamiento de un cristal de cuarzo. Existen tres estrategias que permiten obtener una expresión general del comportamiento del cristal en distintas condiciones, con o sin carga, estas tres aproximaciones son:

- Aproximación matemática: ecuación de ondas y condición de continuidad.
- Aproximación óptica: la QCM como un reflectómetro acústico.
- Aproximación eléctrica: circuitos equivalentes (analogía electromecánica).

Esta última es la más habitualmente empleada en el estudio del comportamiento de resonadores de cuarzo, y por lo tanto la que se va a seguir en esta *Tesis*.⁶

A.2.1.1. Analogía electromecánica en el comportamiento de cristales de cuarzo

La posibilidad de analizar el comportamiento mecánico del cristal de cuarzo, cuando se modifica por la adsorción de material en su superficie, mediante el estudio de la respuesta eléctrica de un circuito equivalente (modelos de línea de transmisión, TLM),⁷ es lo que se denomina analogía electromecánica. Este tipo de estudios son posibles gracias a la naturaleza piezoeléctrica del cuarzo, la analogía electromecánica implica, que a la hora de analizar el comportamiento del cristal, las fuerzas se convierten en voltajes y las velocidades en corrientes. Generalmente, el cociente entre fuerza y velocidad es lo que se denomina “impedancia mecánica”. Junto a la analogía electromecánica es necesario considerar la analogía electroacústica, donde la relación entre velocidad y tensión es llamada “impedancia de carga”, dado que la “impedancia acústica”, Z_q , es una propiedad del material.

La analogía electromecánica recurre a simples equivalencias entre un circuito eléctrico y un modelo mecánico donde una resistencia, una inductancia y un condensador, vendrían identificados por un pistón (cuantificado en un coeficiente de fricción, ξ_d), una masa (cuantificada por m_d) y un muelle (cuantificado por la constante de amortiguamiento, k_d) en el modelo mecánico. El cociente entre la fuerza, F , y la velocidad, u , es la impedancia mecánica $Z_m = F/u$, definida para el pistón como $Z_m = \xi_d$.

El acoplamiento piezoeléctrico se representa por un transformador, caracterizado por la razón del número de bucles, ϕ_d , presentando dimensiones de corriente/velocidad. La función del transformador es separar la parte eléctrica y la acústica de la red, cumpliéndose las siguientes ecuaciones,

$$I_{el} = \phi_d \cdot u \quad \text{A. 20}$$

$$U_{el} = \frac{1}{\phi_d} F = \frac{1}{\phi_d^2} A \sigma_s \quad \text{A. 21}$$

$$Z_{el} = \frac{U_{el}}{I_{el}} = \frac{1}{\phi_d^2} \frac{A \sigma_s}{u} = \frac{1}{\phi_d^2} Z_m \quad \text{A. 22}$$

$$\phi_d = \frac{A e_{26}}{h_q} \quad \text{A. 23}$$

donde I_{el} , U_{el} y Z_{el} corresponden a la intensidad de corriente, al voltaje aplicado y a la impedancia eléctrica del circuito empleado, respectivamente. A es el área efectiva del cristal de cuarzo en contacto con la muestra que se va a adsorber, σ_s es el esfuerzo y e_{26} es el coeficiente de esfuerzo piezoeléctrico que adopta el valor $9.65 \cdot 10^{-2} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$.⁸

En la analogía electromecánica es necesario tener en cuenta que, al representar por medio de circuitos equivalentes los comportamientos mecánicos, los elementos que se encuentran en serie en la representación mecánica deben ser representados en paralelo, en el correspondiente circuito eléctrico. Esto es debido a que, mientras en configuraciones eléctricas en paralelo, las corrientes (velocidades) son aditivas, cuando los elementos mecánicos se ponen en paralelo, sus correspondientes elementos en el circuito equivalente se deben representar en serie, dado que los voltajes (fuerzas) son aditivos cuando se colocan en serie (Figura A. 5).

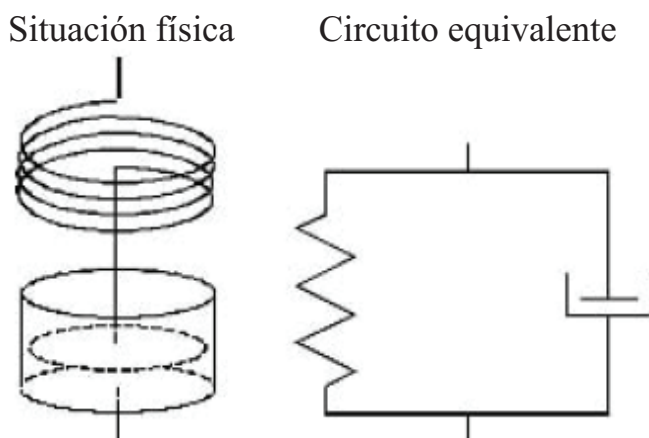


Figura A. 5: Representación de elementos mecánicos mediante un circuito equivalente, adaptado de la referencia ⁶.

La utilidad de la representación del comportamiento mecánico en forma de circuitos equivalentes, radica en la posibilidad de definir la impedancia de carga, Z_L , como la razón entre la tensión y la velocidad en la superficie del cristal.

El circuito clásico utilizado para modelar el comportamiento de resonadores de cuarzo próximos a la resonancia es el denominado Butterworth - Van Dyke (BVD)⁹, representado en la Figura A. 6.

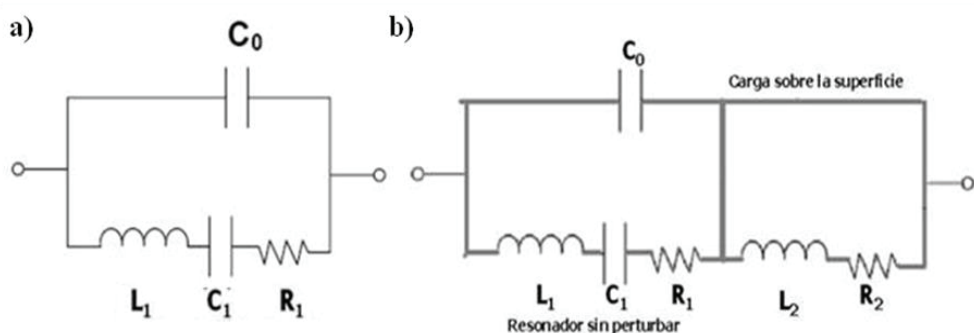


Figura A. 6: Representación esquemática del circuito BVD de un cristal. a) Sin carga en su superficie. b) Con una carga en su superficie (imagen de la derecha).

A la hora de describir el circuito equivalente BVD, se deben analizar sus componentes que dependen de las características del cristal de cuarzo:

R_1 (Resistencia) corresponde a la disipación de energía de oscilación del cristal.

C_1 (Capacitancia) corresponde a la energía almacenada en la oscilación.

Instrumentación

L_I (Inductancia) corresponde a la componente inercial del cristal en la oscilación, la cual está relacionada con la masa desplazada durante la misma.

C_0 es la capacitancia estática que se genera entre los electrodos.

Los elementos del circuito equivalente dependen de las propiedades físicas y de las dimensiones del cristal, como muestran las siguientes ecuaciones,

$$C_0 = \frac{A \cdot \epsilon_{22}}{h_q} \quad \text{A. 24}$$

$$C_1 = \left[\frac{8 \cdot A \cdot e_{26}^2}{\pi^2 h_q c'_{66}} \right]_{N=1} = \frac{8K^2 C_0}{(N\pi)^2} \quad \text{A. 25}$$

$$L_1 = \frac{h_q^3 \rho_q}{8 \cdot A \cdot e_{26}^2} = \frac{1}{\omega_0^2 \cdot C_1} \quad \text{A. 26}$$

$$R_1 = \left[\frac{h_q \eta_q \pi^2}{8 \cdot A \cdot e_{26}^2} \right]_{\omega=\omega_0} = \frac{\eta_q}{c'_{66}} \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \quad \text{A. 27}$$

En estas ecuaciones aparecen una serie de parámetros: la constante elástica del cuarzo corregida por el efecto piezoeléctrico ($c'_{66}=2.957 \cdot 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$), la permitividad dieléctrica del cuarzo ($\epsilon_{22}=4.020 \cdot 10^{-11} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), la viscosidad del cuarzo (η_q), la frecuencia angular de oscilación ($\omega = 2\pi f$) (con el subíndice cero se indica que corresponde a la frecuencia fundamental) y el factor de acoplamiento electromecánico (K).

Cuando existe un material en contacto con la superficie del cristal de cuarzo, el comportamiento electromecánico se modifica (Figura A. 6b). Para dar cuenta de este hecho se añaden las siguientes contribuciones al circuito BVD, del cristal sin perturbar:

L_2 corresponde a la componente inercial del material adsorbido.

R_2 corresponde a la disipación de energía como consecuencia de la adsorción del material.

El circuito BVD es el más simple que se puede emplear para definir el comportamiento electromecánico del cristal de cuarzo, tomándose por ello como punto de partida para el desarrollo posterior, que se introducirá a continuación.

A.2.1.2. Relación entre el cambio de frecuencia y la Impedancia de carga

A partir del circuito BVD, es posible analizar como varía la frecuencia de resonancia por acción de una carga, para ello se deriva la relación entre la impedancia de carga y el cambio de frecuencia. Partiendo de un muelle con constante elástica compleja, $k_d^* = k_d + i\omega\xi_d$, y un cristal con autofrecuencias, $\omega_0^* = (k_d^*/m_d)^{1/2}$, se establece la condición de resonancia cuando,

$$\begin{aligned}
 0 &= i\omega_r^* m_d + \frac{K_d^*}{i\omega_r^*} + AZ_L = i\sqrt{K_d^* m_d} \left(\frac{\omega_r^*}{\omega_0^*} - \frac{\omega_0^*}{\omega_r^*} \right) + AZ_L \\
 &= i\sqrt{K_d^* m_d} \left(\frac{(\omega_r^* + \omega_0^*)(\omega_r^* - \omega_0^*)}{\omega_0^* \omega_r^*} \right) + AZ_L \approx \\
 &\approx i\sqrt{K_d^* m_d} \left(\frac{2(\omega_r^* - \omega_0^*)}{\omega_0^*} \right) + AZ_L \approx iAZ_q^* \frac{v\pi}{2} \frac{2\Delta f^*}{f_0^*} + AZ_L
 \end{aligned}
 \tag{A. 28}$$

donde se ha empleado la igualdad $\sqrt{K_d^* m_d} = iAZ_q^* v\pi/2$. La ecuación A. 28 utiliza la aproximación $\omega_0 + \omega_r \approx 2\omega_0$, que a su vez, requiere que $\Delta f/f_0 \ll 1$. Las relaciones anteriores permiten escribir $f_0^* = v f_f^*$ (siendo f_0 la frecuencia base de cada uno de los armónicos y f_f la frecuencia fundamental), obteniéndose,

$$\frac{\Delta f^*}{f_f^*} \approx \frac{i}{\pi Z_q^*} Z_L = \frac{i}{\pi Z_q^*} \frac{\sigma_s}{u}
 \tag{A. 29}$$

Y si se consideran los ángulos de fase para Z_q^* y f_f^* iguales, la ecuación A. 29 se transforma en

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = \frac{\Delta f + i\Delta\Gamma}{f_f} \approx \frac{i}{\pi Z_q} Z_L = \frac{i}{\pi Z_q} \frac{\sigma_s}{u}
 \tag{A. 30}$$

Esta ecuación expresa la proporcionalidad entre Δf y $\Delta\Gamma$ con la parte real e imaginaria de la carga, respectivamente. Si se introduce en la ecuación A. 27 la definición $Z_q^* = 2m_q f_f^*$ (siendo m_q la masa del cristal de cuarzo), se puede reescribirse la ecuación anterior como

$$\Delta f^* = \Delta f + i\Delta\Gamma = \frac{i}{2\pi m_q} = Z_L
 \tag{A. 31}$$

La ecuación A. 31 pone de manifiesto que la masa del cristal de cuarzo es el único parámetro que conecta la carga y el cambio de frecuencia, esto es lo que se denomina *aproximación de pequeña carga*. Dicha aproximación se evalúa en el entorno de la frecuencia central del armónico considerado, f_0 .

La ecuación A. 31 es la más importante en la descripción física del funcionamiento de la QCM y establece que cuando el cambio de frecuencia es pequeño con respecto a la frecuencia de oscilación, los cambios en la frecuencia compleja son proporcionales a la impedancia de carga del cristal.

A.2.1.3. Deducción de las propiedades mecánicas de los cristales de cuarzo

En el desarrollo de esta sección se estudiará el comportamiento mecánico del cristal de cuarzo en diferentes condiciones, para ello se utilizarán las aproximaciones que se han indicado anteriormente, es decir, la analogía electromecánica y la aproximación de pequeña carga.

Instrumentación

A.2.1.3.1. Medio viscoelástico semi-infinito

En un medio semi-infinito existe una única onda desplazándose con una amplitud definida por $u^{-,0}$, pudiéndose definir la tensión ejercida sobre la superficie del cristal como

$$\sigma_s = -G_{liq} \frac{\partial u}{\partial z} = -G_{liq}(-ik)u^{-,0} = iG_{liq} \frac{\omega}{c_{liq}} u^{-,0} = iG_{liq} \sqrt{\frac{\rho_{liq}}{G_{liq}}} u^{-,0} = i\omega Z_{liq} u^{-,0} \quad A. 32$$

donde G_{liq} es el módulo de cizalla de la disolución, z es la coordenada del desplazamiento de la onda, k es el vector de onda, ρ_{liq} es la densidad de la disolución y Z_{liq} la impedancia debida a la disolución. Haciendo uso de la ecuación A. 27 se obtiene la siguiente expresión para la variación de frecuencia:

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = \frac{i}{\pi Z_q} \frac{\sigma}{u} = \frac{i}{\pi Z_q} Z_{liq} = \frac{i}{\pi Z_q} \sqrt{\rho_{liq} i \omega \eta} = \frac{i}{\pi Z_q} \frac{-1+i}{\sqrt{2}} \sqrt{2\pi v f_f \rho_{liq} (\eta' - i\eta'')} \quad A. 33$$

donde η hace referencia a la viscosidad compleja, siendo η' y η'' sus partes reales e imaginarias, respectivamente. La ecuación A. 33, fue derivada independientemente por Borovikov¹⁰ y Kanazawa.¹¹ Una ecuación similar había sido descrita por Mason para resonadores torsionales.¹² Esta ecuación es estrictamente válida para el caso de disoluciones con un comportamiento Newtoniano ($\eta' = \text{constante}$ y $\eta'' = 0$), en contacto con el cristal de cuarzo.

Es importante resaltar que la QCM solo proporciona información de las proximidades de la interfase cristal-disolución, puesto que la onda de cizalla decae exponencialmente dentro del líquido de acuerdo con

$$\frac{u(z)}{u_0} = e^{-(i(k' - ik'')z)} = e^{(-i\omega z/c)} = e^{-z \sqrt{\frac{i\rho_{liq}\omega}{(\eta' - i\eta'')}}} \quad A. 34$$

que en el caso de líquidos Newtonianos se reduce a,

$$\frac{u(z)}{u_0} = e^{-\frac{z}{\delta}(1+i)} \quad A. 35$$

donde $\delta = (2\eta'/(\rho_{liq}\omega))^{1/2}$ es la longitud de penetración. La Tabla A. 1 muestra la longitud de penetración para los diferentes armónicos de un cristal, de frecuencia fundamental 5 MHz, en una disolución acuosa con $\eta' \approx 10^{-3}$ Pa·s y $\rho_{liq} \approx 1$ g·cm⁻³. Como norma general para materiales viscoelásticos la longitud de penetración se puede expresar como,

$$\delta = (k'')^{-1} = - \left(\text{Im} \sqrt{\frac{\rho_{liq}\omega}{i(\eta' - i\eta'')}} \right)^{-1} \quad A. 36$$

Tabla A. 1 Cuadro resumen de la longitud de penetración para los diversos armónicos de un cristal de cuarzo.

f/MHz	5	15	25	35	45	55
δ/nm	238	138	107	90	79	72

A.2.1.3.2. Carga puramente inercial

Como punto de partida para el análisis de las propiedades mecánicas es preciso volver a la proporcionalidad directa entre la variación de frecuencia y la masa adsorbida definida por la ecuación de Sauerbrey,¹³ este comportamiento es el típico en películas viscoelásticas delgadas. Cuando sobre el cristal de cuarzo se deposita una película muy fina, la tensión inducida sobre la superficie del cristal, σ_s , se produce exclusivamente por motivos inerciales y viene definida como $\sigma_s = -\omega u_0 m_f$, donde u_0 define la amplitud de la oscilación y m_f es la masa de la película depositada. Introduciendo esta tensión en la ecuación A. 30 se recupera la ecuación de Sauerbrey:

$$\frac{\Delta f}{f_f} = \frac{i}{\pi Z_q} \frac{-\omega^2 u_0 m_f}{i\omega u_0} = -\frac{2f}{Z_q} m_f \quad \text{A. 37}$$

A.2.1.3.3. Películas Viscoelásticas en aire

Obviando la condición de película fina y en su lugar considerando una película viscoelástica de espesor arbitrario se encuentra que la tensión viene definida como sigue,

$$\sigma_s = -G_f \frac{\partial u}{\partial z} = -G_f (-ik)(u^{-,0} u^{+,0}) = i\omega Z_f (u^{-,0} u^{+,0}) \quad \text{A. 38}$$

donde $u^{-,0}$ y $u^{+,0}$ son las amplitudes de las ondas en avance y retroceso, que se propagan entre el cristal y el ambiente, y Z_f es la componente de la impedancia debida a la película. Dado que la reflectividad de la onda de cizalla en la interfase película-aire puede considerarse como $r = 1$, se puede definir la amplitud $u^{+,0}$ por

$$u^{+,0} = u^{-,0} e^{-2ik_f h_{ac}} \quad \text{A. 39}$$

donde k_f es el número de ondas y h_{ac} es el espesor de la película que se obtendría en los experimentos de QCM. El cambio de frecuencia inducido por la película es,

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = \frac{i}{\pi Z_q} \frac{i\omega Z_f (u^{-,0} u^{+,0})}{i\omega (u^{-,0} u^{+,0})} = \frac{i}{\pi Z_q} Z_f \frac{1 - e^{-2ik_f h_{ac}}}{1 + e^{-2ik_f h_{ac}}} = -\frac{i}{\pi Z_q} Z_f \tan(k_f h_{ac}) \quad \text{A. 40}$$

Instrumentación

El primer polo de la tangente ($k_f h_{ac} = \pi/2$) define la resonancia de la película.¹⁴⁻¹⁶ La condición de resonancia de la película implica $h_{ac} = \lambda/4$, donde λ es la longitud de onda del sonido. Es posible transformar la ecuación A. 40 de forma que la dependencia de las propiedades acústicas de la película dependan solo de dos parámetros: la impedancia acústica, Z , y la masa por unidad de área, m_f ,

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = -\frac{Z_f}{\pi Z_q} \tan\left(\frac{\omega}{Z_f} m_f\right) \quad \text{A. 41}$$

A.2.1.3.4. Deducción de las constantes viscoelásticas

En principio, es posible extraer las constantes viscoelásticas por ajuste de los datos experimentales a la ecuación A. 40. Si $k_f h_{ac} \ll 1$, la tangente de la ecuación A. 40, puede desarrollarse como una serie de Taylor truncada en ($\tan(x) = x + x^3/3$), obteniéndose la siguiente expresión

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = -\frac{1}{\pi Z_q} \tan(k_f h_{ac}) = -\frac{1}{\pi Z_q} \omega m \left(1 + \frac{1^2 Z_q^2}{3 Z_f^2} \left(\frac{m_f}{m_q} v\pi\right)^2\right) \quad \text{A. 42}$$

donde se ha empleado la relación $\omega = 2\pi\nu f_0 = \pi\nu Z_q/m_q$. En el caso de que la película adsorbida tenga una masa pequeña la ecuación A. 42 se transforma en la ecuación de Sauerbrey, sin embargo, para el caso de películas con espesores mayores aparece una corrección proporcional a ν^2 . Una gran complacencia elástica, J_f' , corresponde a un decrecimiento de la frecuencia, mientras que una gran complacencia viscosa, J_f'' , corresponde a un incremento de la anchura de banda, en principio las dos se pueden extraer de la dependencia del cambio de frecuencia con el número de sobretono.

A.2.1.3.5. Películas Viscoelásticas en Líquido

Para el estudio de películas viscoelásticas en contacto con un líquido (disolución) es necesario tomar, de nuevo, como punto de partida la aproximación de carga pequeña, siendo aplicable la ecuación A. 38. Sin embargo, en este caso el coeficiente de reflexión de la interfase exterior no es la unidad (como consecuencia de la existencia de una interfase doble, película-cristal y película-disolución), sino que viene dado por $(Z_f - Z_{liq})/(Z_f + Z_{liq})$, siendo la amplitud

$$u^{+,0} = u^{-,0} \frac{Z_f - Z_{liq}}{Z_f + Z_{liq}} e^{-2ik_f h_{ac}} \quad \text{A. 43}$$

Combinando la ecuación A. 43 y la ecuación A. 38 se llega a

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = \frac{1}{\pi Z_q} Z_f \frac{1 - \frac{Z_f - Z_{liq}}{Z_f + Z_{liq}} e^{-2ik_f h_{ac}}}{1 + \frac{Z_f - Z_{liq}}{Z_f + Z_{liq}} e^{-2ik_f h_{ac}}} = -\frac{i}{\pi Z_q} Z_f \frac{iZ_f \tan(k_f h_{ac}) + Z_{liq}}{Z_f + iZ_{liq} \tan(k_f h_{ac})} \quad \text{A. 44}$$

que puede expresarse como

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = -\frac{Z_f}{\pi Z_q} \frac{Z_f \tan(k_f h_{ac}) - i Z_{liq}}{Z_f + i Z_{liq} \tan(k_f h_{ac})} \quad A. 45$$

El polo de la tangente, de nuevo, conduce a la resonancia de la película.¹⁷ Utilizando un formalismo basado en disipación¹⁸ es posible llegar a una ecuación similar, denominada *modelo de Voigt*. Si se desarrolla la ecuación A. 45 en términos del espesor, truncando en primer orden, se obtiene

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} \approx \frac{Z_f}{\pi Z_q} \left[Z_{liq} + i Z_f k_f h_{ac} \left(1 - \frac{Z_{liq}^2}{Z_f^2} \right) \right] \quad A. 46$$

Generalmente los cambios de frecuencia se refieren a un estado de referencia que corresponde al líquido en contacto con el cristal en ausencia de película. En estas condiciones la impedancia de carga sobre el cristal es Z_{liq} , obteniéndose para el caso particular aquí discutido,

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} \approx \frac{i}{\pi Z_q} (Z_{total} - Z_{liq}) = \frac{-\omega m_f}{\pi Z_q} \left(\frac{Z_f^2 - Z_{liq}^2}{Z_f^2} \right) \quad A. 47$$

donde Z_{total} incluye todas las componentes que afectan a la impedancia de carga. La ecuación A. 47 es equivalente a la ecuación de Sauerbrey con la incorporación de una corrección debida a las propiedades viscoelásticas de la película. Transformando la ecuación A. 47 se llega a la siguiente ecuación que es básica en el análisis de las propiedades viscoelásticas de la película,

$$m_f^* = m_f \left[1 + \hat{J}_f \frac{\rho_q (2\pi f)^2 h_{ac}^2}{3} \right] \quad A. 48$$

donde m_f^* es la masa real que se deposita sobre la película, m_f es la masa obtenida si se aplica la ecuación de Sauerbrey y \hat{J}_f es la complacencia compleja de cizalla ($\hat{J}_f = J_f' + iJ_f''$). La ecuación A. 48 es la base del análisis de películas viscoelásticas mediante este método, dado que existen tres parámetros desconocidos m_f^* , J_f' y J_f'' , es preciso realizar la medida de, al menos, tres armónicos para obtener información suficiente. La ecuación A. 48 viene expresada en términos de la complacencia de cizalla, sin embargo en esta Tesis los resultados se expresarán en términos del módulo cizalla definido por $\hat{G}_f \equiv 1/\hat{J}_f' = G_f' + iG_f''$, donde la componente real es el modulo elástico de cizalla y la parte imaginaria corresponde al módulo viscoso de cizalla, relacionados con las complacencias mediante,

$$G_f' = \text{Re} \left(\frac{1}{\hat{J}_f} \right) = \frac{J_f'}{J_f'^2 + J_f''^2} \quad A. 49$$

$$G_f'' = \text{Im} \left(\frac{1}{\hat{J}_f} \right) = \frac{J_f''}{J_f'^2 + J_f''^2} \quad A. 50$$

A.2.2. Efecto de la heterogeneidad de la muestra

Se ha discutido anteriormente como obtener información de la cantidad de material adsorbido y las propiedades viscoelásticas para películas planas y lateralmente homogéneas mediante el uso de la D-QCM. Sin embargo, pueden darse situaciones donde las películas depositadas son lateralmente heterogéneas.¹⁹ En estos casos, si la escala de heterogeneidad es mucho más grande que la longitud de onda del sonido, se puede hacer un estudio de los datos con base analítica. Para ello se debe considerar que dentro del área de contacto, la interacción entre el electrodo y la muestra es similar a la de un medio viscoelástico semi-infinito. Sin embargo, el área de contacto es más pequeña que el área activa del cristal. Esto desemboca en un efecto de área de contacto finita que puede ser justificado por un prefactor, que es la razón entre el área de contacto y el área activa del electrodo. Éste formalismo funciona tanto en aire como en un líquido.

La heterogeneidad tampoco supone un problema para películas tipo Sauerbrey en aire, puesto que estas películas son mucho más delgadas que la longitud de onda del sonido. Para estas muestras se puede aplicar la ecuación de Sauerbrey para obtener un resultado promedio.

Sin embargo, en medio líquido, las muestras heterogéneas plantean problemas incluso cuando las capas adsorbidas son muy delgadas. Predecir la tensión media en la superficie del electrodo es un problema difícil puesto que la materia adsorbida interacciona hidrodinámicamente. Las interacciones hidrodinámicas son de largo alcance y no se puede tratar un ensamblaje de objetos adsorbidos como si fuesen objetos aislados, cómo sería posible en el caso de trabajar en medio aire.

Si se consideran depósitos no homogéneos, el agua contenida en el espacio entre ellos, estaría forzada hasta cierto punto a moverse al mismo tiempo. El líquido actuaría por tanto como si fuera parte de la masa adsorbida y la masa que obtendríamos por la ecuación de Sauerbrey incluiría una contribución del disolvente atrapado.

De forma pragmática, las capas heterogéneas se han tratado como si fuesen homogéneas. Los parámetros obtenidos del ajuste de datos experimentales, justifican implícitamente de una forma u otra los efectos hidrodinámicos. Existe una teoría del medio efectivo para adsorbatos irregulares que se aplica explícitamente a los efectos hidrodinámicos. El adsorbato se trata como un medio poroso, donde el flujo de líquido a través del medio se describe por la ecuación de Brinkman.

El cálculo del desplazamiento de frecuencia, Δf , se basa en la aproximación de carga pequeña, definida por la ecuación A. 30. Para muestras heterogéneas, se puede insertar un área promedio de la distribución de tensiones en la ecuación.

En la aproximación de carga pequeña, no es posible a priori distinguir entre carga inercial, carga viscosa, carga elástica y otros tipos de interacciones. Para muestras estructuradas, no hay claras distinciones entre estas distintas cargas. Inercia, elasticidad y viscosidad juegan el mismo papel, pero ninguna tensión promedio dada se puede descomponer en contribuciones de inercia, viscosidad y elasticidad. Además no se puede relacionar simplemente Δf con la masa y $\Delta \Gamma$ con la viscosidad.

Trabajando en medio acuoso, en el caso de recubrimientos heterogéneos, los efectos viscoelásticos se evitan para $\eta^*/\eta_{agua} \sim 10^5$ mientras que para recubrimientos homogéneos sería suficiente $\eta^*/\eta_{agua} \sim 10^2$ para garantizar un comportamiento tipo Sauerbrey. En el caso de películas homogéneas,

la contribución de la viscosidad finita del recubrimiento al desplazamiento de frecuencia viene dada por el segundo término de la siguiente ecuación

$$\frac{\Delta f^*}{f_F} \approx \frac{-\omega m_f}{\pi Z_q} \left(1 - \frac{Z_{liq}^2}{Z_f^2} \right) = \frac{-\omega m_f}{\pi Z_q} \left(1 - \frac{\eta_{liq} \rho_{liq}}{\eta_f \rho_f} \right) \quad \text{A. 51.a}$$

lo que evidencia una diferencia cualitativa entre adsorción homogénea y heterogénea debida a la alta concentración de tensiones cerca de la línea de contacto.

En el caso de películas heterogéneas el mecanismo de disipación²⁰ es diferente y está más relacionado con las propiedades mecánicas en la zona de contacto entre los complejos adsorbidos y la superficie del sensor que con las propiedades mecánicas de los propios complejos.

La interacción con el líquido adyacente hace que las partículas se muevan (balanceo y deslizamiento) con una magnitud dependiente de las propiedades mecánicas de la zona de contacto. La mayor parte de la energía se disipa en el líquido y no en la zona de contacto aunque sea esta zona la que controla el movimiento. Puesto que la zona de contacto determina la disipación, nos da información de la unión de estos complejos a la superficie del sustrato y no de los complejos.

La disipación para una capa de partículas viscoelásticas es considerablemente mayor que para un película homogénea de idéntico espesor y propiedades viscoelásticas, debido al movimiento de balanceo y deslizamiento de las partículas adsorbidas. La energía disipada en la zona de unión decrece al aumentar la rigidez. La mayor parte de esa energía se disipa en el líquido circundante a las partículas. De este modo, se disipa más energía en el líquido que rodea las partículas que pueden moverse (partículas viscoelásticas o en la superficie de contacto que en el líquido circundante a objetos estacionarios, por tanto la disipación decrece al aumentar la rigidez del enlace de la partícula a la superficie.

Además del efecto hidrodinámico, hay que mencionar las “propiedades viscoelásticas aparentes”. La dependencia con el armónico tiene signo negativo ($|\Delta f|$ disminuye al aumentar el armónico). Este comportamiento se asocia habitualmente a unas propiedades viscoelásticas finita. Si reescribimos la ecuación anterior

$$\begin{aligned} \frac{\Delta f^*}{f_F} &\approx \frac{-\omega m_f}{\pi Z_q} \left(1 - \frac{\eta_{liq} \rho_{liq}}{\eta_f \rho_f} \right) = \frac{-\omega m_f}{\pi Z_q} \left(1 - \frac{i\omega \eta_{liq} \rho_{liq}}{G_f \rho_f} \right) \\ \frac{\Delta f}{n} &\approx \frac{-2\pi n f_F^2 m_F}{\pi Z_q} \left(1 - J_F'' 2\pi n f_F \eta_{liq} \frac{\rho_{liq}}{\rho_f} \right) \end{aligned} \quad \text{A. 51.b}$$

siendo $J_F'' = 1/G_f = 1/i\omega \eta_f$ la viscoelasticidad del película. Cuanto más elástico es el película mayor es la dependencia con el armónico de $\Delta f/n$. J_F'' también depende de la frecuencia, lo que implica una segunda dependencia con el armónico implícita además de la explícita.

A.3. Dispersión de luz dinámica

A.3.1.1. Aproximación molecular

Consideremos que ocurre cuando un haz monocromático incide en una única molécula con polarizabilidad anisotrópica especificada por el tensor de polarizabilidad α . El haz incidente induce un momento dipolar que varía con el tiempo:

$$\mu(t) = \alpha \cdot E(t) \quad \text{A. 52}$$

De acuerdo con la teoría clásica de radiación, un dipolo que varía con el tiempo emite radiación electromagnética. El campo dispersado que llega al detector con polarización n_f es proporcional a $\alpha_{if}(t)e^{iq \cdot r(t)}$ donde

$$\alpha_{if}(t) = n_f \cdot \alpha(t) \cdot n_i \quad \text{A. 53}$$

es la componente del tensor de polarizabilidad molecular a lo largo de n_i y n_f . $r(t)$ es la posición del centro de masas de la molécula a tiempo t y q el vector de dispersión. $\alpha_{if}(t)$ varía con el tiempo por la rotación y vibración de la molécula, mientras que el factor de fase $e^{iq \cdot r(t)}$ varía por el movimiento de traslación.

En un fluido, si las moléculas están electrónicamente débilmente acopladas, es decir, si los estado electrónicos de las moléculas no se ven muy perturbadas por sus vecinas, es razonable asumir que la luz dispersada por el grupo de moléculas en el volumen iluminado será la superposición de amplitudes dispersadas por cada una de las moléculas; de forma que el campo dispersado será proporcional a una suma de términos

$$\sum_j \alpha_{if}^j(t) e^{iq \cdot r_j(t)} \quad \text{A. 54}$$

Esto lleva a un patrón de interferencia modulado por movimientos moleculares. La densidad espectral del campo dispersado será proporcional a

$$I_{if}^\alpha(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} I_{if}^\alpha(q, t) \quad \text{A. 55}$$

donde

$$I_{if}^\alpha(q, t) = \langle \delta \alpha_{if}^*(q, 0) \delta \alpha_{if}(q, t) \rangle \quad \text{A. 56}$$

$$\delta \alpha_{if}(q, t) = \sum_j^N \alpha_{if}^j(t) e^{iq \cdot r_j(t)} \quad \text{A. 57}$$

La componente espacial de Fourier de la densidad de polarizabilidad será

$$\delta\alpha_{if}(q, t) = \sum_j^N \alpha_{if}^j(t) \delta(r - r_j(t)) \quad \text{A. 58}$$

Esta teoría molecular es claramente una aproximación. En general, cuando dos moléculas colisionan, sufren distorsiones en sus distribuciones de carga electrónicas. Estas distorsiones persisten el tiempo que la molécula tarda en cruzar el rango efectivo del potencial intermolecular (del orden de 10^{-13} segundos). Estos efectos de tiempos cortos dan lugar a bandas muy anchas con “alas” exponenciales en el espectro.

La componente de polarizabilidad $\alpha_{if}^j(t)$ se puede entender como la suma de dos componentes: 1) la polarizabilidad de la molécula “congelada” en su configuración nuclear de equilibrio, y 2) el término lineal en los desplazamientos vibracionales. La ecuación 3.3.3 estará constituida por tanto, por cuatro términos: 1) el término que sólo incluye la polarizabilidad de la molécula rígida, 2) dos términos cruzados que son lineales en los desplazamientos vibracionales y 3) un término cuadrático en los desplazamientos vibracionales. Los términos cruzados generalmente tienen una media de cero, mientras que el término cuadrático da lugar al espectro de vibración-rotación Raman. Este término Raman genera desplazamientos de frecuencia generalmente en el rango de 100 a 4000 cm^{-1} y son mucho mayores que los correspondientes al término 1) que sólo incluye las rotaciones moleculares dependientes de $\alpha_{if}^j(t)$ en la orientación molecular instantánea y las traslaciones dependientes del factor de fase $e^{iq \cdot r_j(t)}$ en las posiciones de las moléculas.

Lo que aquí nos concierne es solo la parte del espectro dependiente de las rotaciones y traslaciones de las moléculas por lo que no se prestará más atención a la dispersión vibracional Raman que se conoce como “dispersión Rayleigh-Brillouin”.

A.3.1.2. Densidad espectral

La densidad espectral, $I_A(\omega)$, de la función de correlación con el tiempo $\langle A^*(0)A(t) \rangle$ se define como

$$I_A(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle A^*(0)A(t) \rangle \quad \text{A. 59}$$

donde A^* es el conjugado complejo de A .

Esta magnitud es importante puesto que en los experimentos de dispersión de luz, a menudo lo que se mide es la densidad espectral del campo eléctrico de luz dispersada. La inversión de Fourier de la ecuación nos lleva a una expresión de la función de correlación con el tiempo en función de la densidad espectral.

$$\langle A^*(0)A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} I_A(\omega) \quad \text{A. 60}$$

Instrumentación

Hay que señalar que el valor cuadrático medio en equilibrio de la propiedad A se obtiene fijando $t=0$ en la fórmula anterior de manera que

$$\langle |A|^2 \rangle = \langle |A(0)|^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega I_A(\omega) \quad \text{A. 61}$$

$I_A(\omega)$ se puede interpretar como la cantidad de $|A|^2$ en el intervalo de frecuencias $(\omega, \omega+d\omega)$. En un equipo que mide $I_A(\omega)$, una función $A(t)$ medida en un intervalo de tiempo $(-T/2, T/2)$ siempre se puede expresar en términos de sus componentes de Fourier tal que

$$A_T = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_n A_n e^{-i\omega_n t} \quad \text{A. 62}$$

siendo $\omega_n = \frac{2\pi}{T}n$ y $\{A_n\}$ los coeficientes.

A.3.1.3. Técnicas de mezcla óptica

Éstas técnicas hacen posible el estudio dinámico mediante dispersión de luz de procesos relativamente lentos como la difusión macromolecular.

La luz dispersada incide directamente en el fotomultiplicador catódico. En el método homodino (self-beat) sólo la luz dispersada incide en el fotomultiplicador mientras que en el método heterodino un oscilador local, que suele ser una porción de la luz no dispersada del haz del láser incidente, se mezcla con el haz dispersado en la superficie catódica. Puesto que el fotomultiplicador es un detector cuadrático, su corriente instantánea de salida es proporcional al cuadrado del campo eléctrico incidente ($i(t) \propto |E(t)|^2$). La salida del fotomultiplicador pasa automáticamente al autocorrelador que calcula la función de autocorrelación

$$\langle i(t)i(0) \rangle = B \langle |E(0)|^2 |E(t)|^2 \rangle \quad \text{A. 63}$$

siendo B una constante de proporcionalidad. El autocorrelador puede usarse en modo digital o analógico. El método digital (que es más adecuado para bajos niveles de luz) cuenta y después autocorrelaciona los fotones mientras que el método analógico autocorrelaciona directamente la corriente de salida del fotomultiplicador.

A.3.2. Sistemas modelo de moléculas esféricas

Las componentes del momento dipolar inducido en una molécula no esférica vienen dadas por

$$\begin{aligned} \mu_x &= a_{xx}E_x + a_{xy}E_y + a_{xz}E_z \\ \mu_y &= a_{yx}E_x + a_{yy}E_y + a_{yz}E_z \end{aligned} \quad \text{A. 64}$$

$$\mu_z = a_{zx}E_x + a_{zy}E_y + a_{zz}E_z$$

siendo a_{xx}, \dots, a_{zz} las componentes del tensor de polarizabilidad, α , referidas a los ejes de coordenadas (x, y, z) y E_x, E_y, E_z son los componentes del campo eléctrico aplicado.

Estas ecuaciones se pueden expresar mediante la matriz

$$\mu_\alpha = \alpha_{\alpha\beta} \cdot E_\beta \quad \text{A. 65}$$

En el caso más simple, el de las moléculas esféricas, el dipolo inducido es siempre paralelo al campo eléctrico aplicado, de forma que

$$\mu = \alpha \cdot E \quad \text{A. 66}$$

Puesto que para una molécula esférica $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \alpha$, y todos los elementos de polarizabilidad fuera de los diagonales son cero. En forma de componentes esto se expresa como

$$\alpha_{\alpha\beta} = \alpha \delta_{\alpha\beta} \quad \text{A. 67}$$

siendo $\delta_{\alpha\beta}$ el símbolo delta de Kronecker. En notación matricial esto se puede expresar como $\alpha = \alpha I$ siendo I la matriz unidad.

La función de correlación con el tiempo involucra la polarizabilidad molecular a través de la cantidad

$$\alpha_{if} = n_i \cdot \alpha \cdot n_f = (n_i)_\alpha \alpha_{\alpha\beta} (n_f)_\beta \quad \text{A. 68}$$

donde los índices repetidos indican la suma total. Si sustituimos la ecuación A. 67 nos lleva a

$$\alpha_{if} = (n_i)_\alpha \alpha_{\alpha\beta} (n_f)_\beta = \alpha (n_i)_\alpha (n_f)_\alpha \quad \text{A. 69}$$

Puesto que los índices repetidos deben ser sumados

$$(n_i)_\alpha (n_f)_\alpha = \sum_{\alpha=1}^3 (n_i)_\alpha (n_f)_\alpha = n_i \cdot n_f \quad \text{A. 70}$$

de forma que para moléculas esféricas

$$\alpha_{if} = (n_i \cdot n_f) \alpha \quad \text{A. 71}$$

Inmediatamente de las ecuaciones A. 57 y A. 71 se deduce que

$$\delta\alpha_{if}(q, t) = (n_i \cdot n_f) \alpha \sum_{j=1}^N e^{i[qr_j(t)]} \quad \text{A. 72}$$

donde prima denota que el sumatorio es sólo sobre las partículas en el espacio iluminado. La sustitución de esta fórmula para dispersión de luz muestra que $I_{if}^{(2)}(t)$ y $I_{if}^{(1)}(t)$ son respectivamente proporcionales a

$$F_2(q, t) = \langle |\Psi^*(q, 0)|^2 |\Psi(q, t)|^2 \rangle \quad \text{A. 73}$$

$$F_1(q, t) = \langle \Psi^*(q, 0) \Psi^*(q, t) \rangle \quad \text{A. 74}$$

donde Ψ es

$$\Psi(q, t) \equiv \sum_{j=1}^N e^{i[qr_j(t)]} \quad \text{A. 75}$$

En este caso el sumatorio en Ψ es sólo sobre las partículas que están en el volumen de dispersión en el tiempo t . Cuando una partícula abandona ese espacio deja de contribuir a la dispersión hasta que entra de nuevo en ese espacio. Ψ también puede ser expresado como

$$\Psi(q, t) = \int_V d^3r \sum_{j=1}^N \delta(r - r_j(t)) e^{i[qr_j(t)]} \quad \text{A. 76}$$

donde la suma de las partículas ya no está restringida, sino que abarca todas las partículas en la célula de medida y no sólo aquellas que se encuentran en el volumen iluminado. El volumen integrado V , es sin embargo el volumen iluminado de forma que de nuevo $\Psi(q, t)$ sólo contiene la contribución de las partículas en el volumen iluminado. El sumatorio $\sum_{j=1}^N \delta(r - r_j(t))$ es el número de densidad instantánea $\rho(r, t)$ en el punto r a tiempo t . Esto se puede escribir como

$$\rho(r, t) = \rho_0 + \delta\rho(r, t) \quad \text{A. 77}$$

siendo ρ_0 el número de densidad medio y $\delta\rho(r, t)$ la fluctuación del número de densidad en (r, t) . Sustituyendo en la ecuación anterior

$$\Psi(q, t) = \int_V d^3r \delta\rho(r, t) e^{i[qr_j(t)]} = \delta\rho(q, t) \quad \text{A. 78}$$

donde el término de ρ_0 es cero para $q \neq 0$. De esta forma, $\Psi(q, t)$ es igual a la transformada de Fourier de la fluctuación de la densidad en número, que es $\delta\rho(q, t)$.

El espectro de dispersión de luz, relacionado con $I_{if}^{\alpha}(q, t)$ mediante la ecuación A. 56 prueba cómo las fluctuaciones de densidad $\delta\rho(q)$ aumentan y decaen espontáneamente debido al movimiento térmico de las moléculas.

En la ecuación A. 75 se ha resaltado el hecho de que el sumatorio solo se realiza sobre las moléculas que están en el volumen iluminado V , a tiempo cero y t . Para hacer este hecho explícito definimos una cantidad teniendo en cuenta las siguientes propiedades

$$b_j = \begin{cases} 0 & j \notin V \\ 1 & j \in V \end{cases} \quad \text{A.79}$$

de forma que b_j nos dice si una partícula está o no en V a tiempo t . El sumatorio de b_j sobre el total N de las partículas del sistema nos dará el número de partículas en el volumen iluminado V a tiempo t . La ecuación A. 75 se puede reescribir como

$$\Psi(q, t) = \sum_{j=1}^N b_j(t) e^{i[qr_j(t)]} \quad \text{A. 80}$$

De acuerdo con las tres direcciones de polarización, se concluye que para moléculas esféricas

$$\begin{aligned} I_{VV}(q, t) &= \alpha^2 F_1(q, t) \\ I_{VH}(q, t) &= I_{HV}(q, t) = 0 \\ I_{HH}(q, t) &= \cos^2\theta I_{VV}(q, t) \end{aligned} \quad \text{A. 81}$$

Consecuentemente, la luz dispersada por moléculas esféricas no se espera que esté despolarizada.

A.3.2.1. Disoluciones diluidas e independencia de partículas

Es típico de disoluciones de macromoléculas que: 1) la polarizabilidad de una macromolécula es enorme en comparación con la polarizabilidad de las moléculas del disolvente, por lo que las macromoléculas serán dispersores de luz mucho más eficaces que el disolvente, y 2) las macromoléculas se mueven mucho más despacio que las moléculas de disolvente, de forma que las macromoléculas contribuirán a un campo de fluctuaciones de forma mucho más lenta en el detector que las del disolvente por lo que ambas contribuciones serán separables temporalmente.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, las macromoléculas dominan el comportamiento de F_1 y F_2 a tiempos largos y por lo tanto en la ecuación A. 80 el sumatorio solo se realiza sobre las N macromoléculas en el sistema.

En disoluciones suficientemente diluidas, las macromoléculas raramente se encuentran unas con otras, por lo que podemos asumir que sus posiciones son estadísticamente independientes. En esa eventualidad, la ecuación A. 74 se simplifica a

$$F_1(q, t) = \left\langle \sum_{j=1}^N b_j(0) b_j(t) e^{iq \cdot [r_j(t) - r_j(0)]} \right\rangle \quad \text{A. 82}$$

Este es un ejemplo de función de autocorrelación en la que sólo se correlacionan propiedades de las mismas moléculas.

A.4. BIBLIOGRAFÍA

1. Jenkins, F. A.; Whites, H. E., *Fundamentals of Optics*. McGraw Hill: New York, 1957.
2. Azzam R.M.A.; Bashara, N. M., *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland Publishing: Amsterdam, 1977.
3. Heavens, O. S., *Optical Properties of Thin Solid Films*. Dover Publications: New York, 1965.
4. Saxena, A. N., Changes in Phase and Amplitude of Polarized Light Reflected From a Film-Covered Surface and Their Relations with Film Thickness. *J. Optical Soc. America* **1965**, 55, 1061.
5. Aspnes, D. E.; Theeten, J. B., Investigation of Effective-Medium Models of Microscopic Surface-Roughness by Spectroscopic Ellipsometry. *Phys. Rev. B* **1979**, 20, 3292.
6. Steinem, C.; Janshoff, A., *Piezoelectric Sensors*. Springer: Berlin-Heidelberg, 2006.
7. Christopoulos, C., *The Transmission-Line Modeling Method: TLM*. IEEE Press: Piscataway, 1995.
8. Munn, R. W., Thermodynamic and physical properties of solids in electric fields. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1973**, 73, 3213.
9. Henderson, J., *Electronic Devices. Concepts and Applications*. Prentice Hall: Londres, 1991.
10. Borovikov, A. P., Measurement of viscosity of media by means of shear vibration of plane piezoresonators. *Instr. Exp. Tech.* **1976**, 19, 223.
11. Kanazawa, K. K.; Gordon, J. G., The Oscillation frequency of a Quartz resonator in contact with a liquid. *Anal. Chim. Acta* **1985**, 175, 99.
12. Mason, W. P., Viscosity and Shear elasticity measurements of liquids by means of shear vibrating crystals. *J. Colloid Sci.* **1948**, 3, 147.
13. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.* **1959**, 155, 206.
14. Granstaff, V. E.; Martin, S. J., Characterization of s thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers. *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 1319.
15. Johannsmann, D.; Mathauer, K.; Wegner, G.; Knoll, W., Viscoelastic Properties of Thin-Films probed with a Quartz-Crystal Resonator. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 7808.
16. Lu, C. S.; Lewis, O., Investigation of film-thickness determination by oscillating Quartz resonators with large mass load. *J. Appl. Phys.* **1972**, 43, 4385.
17. Domack, A.; Prucker, O.; Ruhe, J.; Johannsmann, D., Swelling of a polymer brush probed with a quartz crystal resonator. *Phys. Rev. E* **1997**, 56, 680.

18. Voinova, M. V.; Rodahl, M.; Jonson, M.; Kasemo, B., Viscoelastic acoustic response of layered polymer films at fluid-solid interfaces: Continuum mechanics approach. *Physica Scripta* **1999**, 59, 391.
19. Johannsmann, D.; Reviakine, I.; Rojas, E.; Gallego, M., Effect of sample heterogeneity on the interpretation of QCM(-D) data: comparison of combined quartz crystal microbalance/atomic force microscopy measurements with finite element method modeling. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 8891.
20. Johannsmann, D.; Reviakine, I.; Richter, R. P., Dissipation in films of adsorbed nanospheres studied by quartz crystal microbalance (QCM). *Anal. Chem.* **2009**, 81, 8167.

